

N° d'ordre :

THÈSE

présentée à la

Faculté des Sciences de l'Université de Paris

pour obtenir

Le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Pierre MALBRUNOT

SUJET de la THESE : Mesure des paramètres d'état des gaz denses à
températures élevées. Application à l'azote.

Soutenue le 20 Mars 1970 devant la commission d'examen

M. R. LUCAS.....Président

MM. F. CABANNES.....}
B. VODAR.....} Examineurs
J. YVON.....}

J. SAUREL.....Invité

THÈSE

présentée à la
Faculté des Sciences de l'Université de Paris

pour obtenir

Le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Pierre MALBRUNOT

SUJET de la THÈSE : Mesure des paramètres d'état des gaz denses à
températures élevées. Application à l'azote.

Soutenue le 20 Mars 1970 devant la commission d'examen

M. R. LUCAS.....Président

MM. F. CABANNES.....}
B. VODAR.....} Examineurs
J. YVON.....}

J. SAUREL.....Invité



A MES GRANDS - PARENTS,

en affectueux souvenir.

A MA MERE,

A MA FEMME,

Monsieur le Professeur R.LUCAS, Membre de l'Institut, a bien voulu assurer la direction de ce travail et la présidence du jury. Qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Monsieur le Professeur J. YVON en acceptant d'examiner ce travail. Je le prie de croire à l'expression de ma respectueuse gratitude.

Je remercie Monsieur le Professeur F. CABANNES qui a bien voulu m'accorder son parrainage; ses conseils et ses encouragements m'ont été très précieux.

Je remercie Monsieur B. VODAR, Directeur du Laboratoire des Hautes Pressions, de m'avoir accueilli dans son laboratoire et de m'avoir donné les moyens d'accomplir ce travail.

Que Monsieur le Professeur J. SAUREL, qui a bien voulu m'accorder sa confiance pour la poursuite de ses travaux, trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie Monsieur J. KIEFFER, Maître de Recherche, de l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail, les échanges que nous avons eus ont été pour moi particulièrement enrichissants.

Je remercie Madame GERARD, qui avec beaucoup de compétence, a assuré la dactylographie de ce mémoire, ainsi que toutes les personnes des Services Généraux de Bellevue qui ont contribué à sa mise au point matérielle.

J'adresse mes remerciements amicaux à tous mes collègues du laboratoire pour leur aide et leurs conseils.

M.M. B. GALPERIN et L. LECOENT qui ont construit, entretenu, perfectionné avec beaucoup de dévouement les dispositifs de chauffage et de repérage que j'ai utilisés.

M.M. P. FACHARD, J. HIMBERT et G. SCATENA qui, dans des domaines très différents, m'ont souvent apporté une aide efficace et sympathique.

Qu'il me soit permis de dire ici, combien la collaboration avec M. P. MEUNIER a été pour moi enrichissante et agréable.

Les contacts permanents avec M.M. M. LALLEMAND, J. VERMESSE et D. VIDAL ont de beaucoup dépassé le stade des échanges intéressants, ils ont été pour moi un véritable soutien.

La collaboration de M. Y. LEROUX a été déterminante pour la réalisation et la mise au point de l'appareillage. Qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde gratitude.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551511_0025

AVERTISSEMENT

La bibliographie est placée à la fin du texte. Les références sont classées par ordre alphabétique; elles sont repérées dans le texte par le nom du premier auteur cité et par la date de parution. Les tableaux et figures sont inclus dans le texte.

NOTATIONS

Tous les symboles utilisés sont explicités dans le texte, nous ne mentionnons ici que les principaux :

B, C, D, ... second, troisième, quatrième, ... coefficient du viriel.

b_0 , second coefficient du viriel pour le potentiel de sphères rigides.

$$\left(= \frac{2}{3} \pi N \sigma^3 \right)$$

(c), équation d'état dite de la compressibilité.

$c(r)$, fonction de corrélation ~~totale~~ directe

F, énergie libre.

f_{ij} , fonction de Mayer $(= e^{-\phi_{ij}/kT} - 1)$

H, hamiltonien.

h, constante de Planck.

$h(r)$, fonction de corrélation totale.

k, constante de Boltzmann.

N, nombre de particule d'un système, nombre d'Avogadro.

n, densité en nombre.

n_{ij} , densité de paires.

P, pression.

P_i , moment cinétique de la molécule : $P^N = P_1, P_2, P_3 \dots P_N$.

(p), équation d'état dite de la pression.

Q_N , fonction de partition de configuration d'un système de N molécules.

R_i , vecteur position de la molécule i, $R^N = R_1, R_2, R_3 \dots R_N$

r_{ij} , = $|R_i - R_j|$ distance entre la molécule i et la molécule j.

S, entropie.

T, température absolue.

$U_1, U_2, U_3 \dots$ fonctions d'Ursell.

V , volume.

W_N , facteur de Boltzmann.

Z , facteur de compressibilité.

Z_N , fonction de partition d'un système de N molécules.

$$\beta \equiv - \frac{1}{kT}$$

ξ , constante de forces des potentiels de paires (profondeur du puits).

Φ , énergie potentielle.

φ_{ij} , énergie potentielle d'une paire de molécules i et j .

ρ , densité, représente soit la masse volumique soit la densité de probabilité dans l'espace des phases.

σ , diamètre de collision.

Les grandeurs telles que le volume, le nombre de molécules... etc sont considérées sous leur forme spécifique (par gramme).

T A B L E D E S M A T I E R E S

Introduction		1
--------------	-----------	---

Première partie : DIVERS ASPECTS DE L'EQUATION D'ETAT DES GAZ DENSES	
--	--

- <u>Chap. I</u>	: PROBLEME GENERAL DE L'EQUATION D'ETAT DES GAZ	3
	§ 1, La densité	3
	§ 2, La pression	4
	§ 3, La température	7
	§ 4, Diverses formes de l'équation d'état des gaz	11
- <u>Chap. II</u>	: THEORIE DES INTEGRALES DE CONSTELLATIONS	
	D'URSELL-MAYER	18
	§ 5, Constellations - représentation par les diagrammes linéaires	18
	§ 6, Développement en intégrales de constellations irréductibles - coefficients du viriel	20
	§ 7, Utilisation du développement du viriel théorique	21
- <u>Chap. III</u>	: THEORIES DE LA FONCTION DE DISTRIBUTION DE	
	PAIRES	23
	§ 8, Hiérarchie de Born-Green-Yvon et Kirkwood	24
	§ 9, Approximation de Superposition de Kirkwood	25
	§ 10, Equation de Born-Green-Yvon	26
	§ 11, Equation de Kirkwood	27
- <u>Chap. IV</u>	: THEORIES DE LA FONCTION DE CORRELATION TOTALE	30
	§ 12, Corrélation totale - Corrélations directes et indirectes	30
	§ 13, Equations des hyperchaînes (H N C)	31
	§ 14, Equation de Percus-Yevick (PY)	34
	§ 15, Différenciation fonctionnelle, HNC-II, PY-II	36
	§ 16, Equations d'Etat déduites des théories précédentes	37

- <u>Chap. V</u>	: THEORIES DE PERTURBATION	39
	§ 17, Equation d'état de Zwanzig pour les hautes températures	39
	§ 18, Extensions de la théorie de Zwanzig	40
- <u>Chap. VI</u>	: CALCULS EXACTS	42

Deuxième partie : DISPOSITIF EXPERIMENTAL - OBTENTION DES RESULTATS

- <u>Chap. VII</u>	: DIVERSES METHODES DE MESURES POSSIBLES - CHOIX DE NOTRE METHODE	45
	§ 19, Méthodes de mesures	45
	§ 20, Choix de notre méthode	46
- <u>Chap. VIII</u>	: DESCRIPTION DE NOTRE APPAREILLAGE	49
	§ 21, Principe	49
	§ 22, Compression du gaz	50
	§ 23, Chauffage	54
	§ 24, Mesure de la température	58
	§ 25, Mesure de la Pression	62
- <u>Chap. IX</u>	: MODE OPERATOIRE ET DIFFICULTES RENCONTREES	66
	§ 26, Conduite des mesures	66
	§ 27, Critique de notre appareillage	68
	§ 28, Améliorations proposées	68
- <u>Chap. X</u>	: DEPOUILLEMENT, CORRECTIONS, PRECISION . . .	70
	§ 29, Remarques préliminaires à propos de la notion de précision des mesures	70
	§ 30, Calcul de la pression	71
	§ 31, Calcul de la température	75
	§ 32, Détermination de la Densité	79
	§ 33, Gaz utilisé	83
	§ 34, Reproductibilité de nos mesures	83

Troisième partie : RESULTATS - COMPARAISON AVEC D'AUTRES TRAVAUX EXPERIMENTAUX - COMPARAISON AVEC LES RESULTATS DE LA THEORIE

- Chap. XI :	PRESENTATION DE NOS RESULTATS	85
- Chap. XII :	COMPARAISON AVEC D'AUTRES RESULTATS EXPERIMENTAUX	87
§ 35,	Travaux de Tsiklis et de Robertson et Babb ..	87
§ 36,	Travaux de Saurel	89
- Chap. XIII :	GENERALITES SUR LA CONFRONTATION THEORIE-EXPERIENCE	91
§ 37,	Choix de l'Azote	91
§ 38,	Paramètres de réduction	92
§ 39,	Coefficients expérimentaux du développement du viriel	94
§ 40,	Détermination des coefficients expérimentaux du viriel à partir de nos résultats	96
§ 41,	Notre méthode de confrontation théorie- expérience	98
- Chap. XIV :	THEORIE DU DEVELOPPEMENT DE MAYER	100
§ 42,	Potentiel de sphères rigides	100
§ 43,	Potentiel de Herzfeld	101
§ 44,	Potentiel de Lennard-Jones	101
§ 45,	Potentiel exp-6	102
§ 46,	Potentiel exp-rep.	103
§ 47,	Potentiel de Kihara	103
- Chap. XV :	IMPORTANCE DU CHOIX DES CONSTANTES DE FORCES	106
§ 48,	Nouveau choix de b_0 dans le cas des sphères rigides	106
§ 49,	Constantes de forces obtenues à partir du second coefficient du viriel et de la viscosité pour les différents potentiels ..	109
§ 50,	Autres propriétés utiles pour la détermination des constantes de forces	112

§ 51, Nouveau choix de constantes de forces, Application au potentiel de Lennard-Jones	114
- <u>Chap. XVI</u> : THEORIES DE LA FONCTION DE DISTRIBUTION DE PAIRES ET DE LA FONCTION DE CORRELATION TOTALE	117
§ 52, Equation de Kirkwood	117
§ 53, Equation de PY-II	118
§ 54, Equation de Rowlinson	118
- <u>Chap. XVII</u> : THEORIES DE PERTURBATION	120
§ 55, Equation de Zwanzig	120
§ 56, Equation de Frisch et Coll.	121
- <u>Chap. XVIII</u> : CORRECTIONS DUES AU CARACTERE APPROXIMATIF DES THEORIES	122
§ 57, Corrections quantiques	122
§ 58, Correction de la non additivité des potentiels de paires	124
Conclusion sur la comparaison entre la théorie et l'expérience	126
<u>Conclusion</u>	129
<u>Bibliographie</u>	131

Les conditions d'équilibre thermique et mécanique de la matière - équilibre thermodynamique - sont avec le principe de la conservation de l'énergie et le principe de Carnot les fondements de la thermodynamique générale. C'est pourquoi les grandeurs correspondantes ont été le champ d'investigations théoriques et expérimentales très nombreuses. En particulier les progrès de la physique des hautes pressions ont permis d'étendre à de très larges domaines la connaissance du comportement de la plupart des corps.

Un état d'équilibre thermodynamique pour un corps pur est caractérisé par la relation implicite

$$f(P, V, T) = 0$$

entre les trois grandeurs macroscopiques pression P , volume ¹⁾ V , température T . Elle est appelée l'équation d'état du corps considéré. La phase gazeuse qui nous intéresse ici est la première qui fut étudiée, et dès le XVII^e siècle Boyle et Mariotte énoncent la première et très célèbre loi : à température constante le produit $P.V$ reste constant. Les développements ultérieurs de la thermodynamique des gaz ont conduit à la séparation entre les gaz parfaits et les gaz réels. Pour les premiers qui obéissent à l'équation d'état très simple $PV = RT$, la thermodynamique présente un ensemble cohérent qui, à partir de cette relation et des principes permet d'en déduire toutes les propriétés c'est là tout l'intérêt de ce modèle idéal. Comme pour le gaz parfait, le comportement thermodynamique des gaz réels se déduit de la relation d'état par l'application des principes. En revanche, les relations d'état qui sont

1) il s'agit du volume spécifique ou du volume molaire

des propriétés intrinsèques de la matière ne peuvent être déterminées seulement par les considérations macroscopiques de la thermodynamique générale. La théorie rigoureuse de l'équation d'état à partir de la structure moléculaire de la matière est "un des plus vieux problème non encore résolu de la physique" (ROWLINSON (1965-a)). Aussi malgré des progrès importants, elle est encore, comme nous allons le voir, insuffisante pour être utilisée avec quelque certitude, surtout dans le domaine des gaz denses.

Première partie :

DIVERS ASPECTS DE L'EQUATION D'ETAT
DES GAZ DENSES

Chapitre I

PROBLEME GENERAL DE L'EQUATION D'ETAT DES GAZ

La théorie de l'équation d'état consiste à déterminer les valeurs de la température du volume et de la pression d'un gaz composé de $N (=6.10^{23})$ molécules par moles à partir du comportement de chacune de ces molécules (vitesse, position, interaction entre plusieurs d'entr'elles). En termes plus généraux, cette théorie est la recherche dans un cas particulier de la solution du problème à N corps. Les développements correspondants, loin d'être purement mathématiques, font intervenir les hypothèses et les concepts de la physique statistique qui relie l'échelle moléculaire à l'échelle macroscopique.

L'équilibre thermodynamique évoqué plus haut n'est qu'un repos apparent puisque la théorie moléculaire nous apprend qu'il correspond en réalité à un mouvement actif des molécules constituant (phénomène d'agitation thermique). Ce sont seulement des moyennes statistiques qui sont invariables et traduisent pour nous l'équilibre. Précisons ces concepts

§ I - LA DENSITE

Elle est des trois grandeurs d'état celle dont la correspondance à l'échelle moléculaire est la plus facile à établir. En effet, un système de volume V constitué de N molécules ayant chacune la masse m aura une densité ¹⁾ ρ définie par $\rho = \frac{m \cdot N}{V}$ et un nombre de molécules par unité de volume ou densité moléculaire n défini par $n = \frac{N}{V}$, c'est-à-dire que $\rho = n \cdot m$ nous établirons plus

1) il faudrait dans la stricte application des normes actuelles appeler cette grandeur la masse volumique, nous conserverons cependant le terme densité pour sa concision.

loin le lien entre cette densité moléculaire n et les diverses fonctions de distribution. La notion de valeur moyenne pour cette grandeur s'admet aisément dès que les dimensions considérées dépassent largement les diamètres moléculaires.

§ 2 - LA PRESSION ¹⁾

L'hydrostatique et la statique des gaz à partir de la définition de la pression contre une paroi permet, par extension, d'acquérir aisément la notion de pression transmise au sein même des fluides. A l'échelle moléculaire, cette pression est la résultante de la pression due au mouvement des molécules ou pression cinétique et de la pression due aux forces intermoléculaires dite pression moléculaire.

a) La pression cinétique correspond à la force moyenne qui résulte des nombreuses impulsions $m \cdot \vec{v}$ des molécules identiques de masse m et de vitesse $\vec{v}$ à travers tout élément de surface ²⁾ ds . Ce flux de quantité de mouvement par unité de temps, à travers la surface ds , dans le sens de sa normale $\vec{N}$, s'exprime par

$$\vec{P} \cdot ds$$

le vecteur $\vec{P}$ ayant pour composantes sur trois axes rectangulaires o, xyz les expressions :

1) nous n'aborderons ici que le point de vue élémentaire de cette notion qui est suffisant pour notre exposé elle est dans sa réalité relativement complexe (HIRSCHFELDER, (1954-a), BRIN (1960), YVON (1966-a).

2) ces impulsions correspondent à la quantité de mouvement des molécules ayant traversé cette surface suivant chacun des axes pendant l'unité de temps, ces molécules sont contenues dans les volumes $|v_x N ds|, |v_y N ds|, |v_z N ds|$.

$$\begin{aligned} & \overline{n.m. v_x v_x N_x} + \overline{n.m. v_x v_y N_y} + \overline{n.m. v_x v_z N_z} \\ & \overline{n.m. v_y v_x N_x} + \overline{n.m. v_y v_y N_y} + \overline{n.m. v_y v_z N_z} \\ & \overline{n.m. v_z v_x N_x} + \overline{n.m. v_z v_y N_y} + \overline{n.m. v_z v_z N_z} \end{aligned}$$

n est la densité moléculaire, les barres représentent les valeurs moyennes, prises sur un grand nombre de molécules, des grandeurs considérées. Le vecteur pression cinétique ainsi défini est le produit du tenseur symétrique

$$\begin{vmatrix} \overline{nmv_x^2} & \overline{nmv_x v_y} & \overline{nmv_x v_z} \\ \overline{nmv_y v_x} & \overline{nmv_y^2} & \overline{nmv_y v_z} \\ \overline{nmv_z v_x} & \overline{nmv_z v_y} & \overline{nmv_z^2} \end{vmatrix}$$

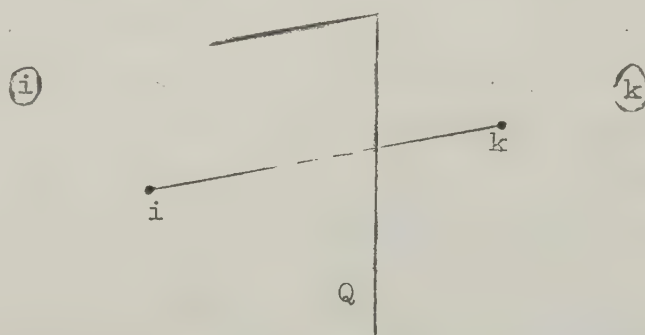
dit tenseur de pression cinétique par le vecteur $\vec{N}$. Lorsque les molécules considérées ont une répartition de vitesse isotrope, comme c'est le cas en théorie cinétique élémentaire des gaz, ce tenseur se réduit à

$$\begin{vmatrix} \frac{2}{3} \overline{nmv^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{2}{3} \overline{nmv^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3} \overline{nmv^2} \end{vmatrix}$$

puisque dans ce cas $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{\overline{v^2}}{3}$ par raison de symétrie, la pression cinétique est alors normale à ds et indépendante de son orientation.

b) La pression intermoléculaire est, elle, la résultante de forces

répulsives internes à très petit rayon d'action et de forces attractives plus faibles mais à rayon d'action beaucoup plus grand. Considérons dans un fluide relativement dense une région éloignée à la fois de la surface du fluide et de toute paroi. Si Q est un plan séparant en deux parties l'espace où évoluent les molécules, celles-ci seront divisées en deux catégories suivant le côté du plan où elles se trouvent i et k étant les indices correspondants (fig. ci-dessous)



$\vec{F}_{ik}$ est la composante suivant r_{ik} (distance entre les centres des deux molécules) de la force agissant sur la molécule i , et due à la présence de la molécule k , la force $\vec{F}_{ki}$ sera telle que $\vec{F}_{ki} = -\vec{F}_{ik}$ les molécules étant supposées identiques. La pression intermoléculaire Π sera la résultante rapportée à l'unité de surface du plan Q de toutes les forces du type $\vec{F}_{ik}$ soit :

$$\Pi \cdot \vec{N} = \sum_{i,j} \vec{F}_{ik}$$

Ce calcul tient compte des densités moléculaires n_i n_k dans les régions i et k , et de la fonction de répartition $n_{ik} (r_{ik})^{(1)}$ des paires de molécules i, k distantes de r_{ik} . Cette répartition

1) cette grandeur dite densité de paires (HIRSCHFELDER (1954-b)) ou densité double (YVON (1966-b)) sera plus loin placée dans le contexte général des fonctions de distribution. Précisons que $n_{ik} (r_{ik}) dR_i dR_k$ représente la probabilité de trouver simultanément une molécule quelconque dans l'élément de volume dx_i, dy_i, dz_i autour d'un point de l'espace i , et une autre molécule quelconque dans l'élément de volume dx_k, dy_k, dz_k autour d'un point de l'espace k .

dépend à la fois de la forme même des molécules, de l'encombrement des molécules voisines et des forces attractives et répulsives qui s'exercent entre toutes ces molécules. La force F_{ik} elle, est une fonction de r_{ik} et peut dépendre de la forme des molécules ainsi que de leur orientation. La pression moléculaire ainsi définie peut dépendre du plan Q auquel elle est associée, c'est à dire que dans le cas le plus général elle a comme la pression cinétique un caractère tensoriel (tenseur du second ordre). Lorsque la répartition des molécules et leur orientation sont isotropes ce tenseur se réduit à sa diagonale principale dont les termes sont de plus égaux, la pression est alors invariable à l'intérieur du fluide et sa direction est perpendiculaire à la surface ds (c'est le cas commun de la statique des fluides).

Dans le cas où les molécules ont une symétrie sphérique suffisante pour que les forces d'interaction ne dépendent que de la distance entre les centres, la pression moléculaire se simplifie (HIRSCHFELDER (1954-c), BRIN (1960), YVON (1966-c), COLE (1967-a)) à

$$P = - \frac{2\pi}{3} \int_0^{\infty} n_{12}(r) F(r) dr$$

où n_{12} et $F(r)$ sont $n_{ik}(r_{ik})$ et $F_{ik}(r_{ik})$ dont les indices sont devenus inutiles. Il ne convient pas dans notre cas d'envisager les transferts de quantité de mouvement provenant de photons (pression de radiation), ou de particules élémentaires comme cela est parfois nécessaire pour l'étude d'un plasma.

§ 3 - LA TEMPERATURE.

La définition de ce paramètre est le fondement même de la thermodynamique, comme l'a illustré FOWLER (1949) en appelant Principe Zéro de la thermodynamique le postulat d'existence de la température¹⁾

1) "Si deux systèmes sont en équilibre thermique avec un troisième ils sont en équilibre thermique entre eux".

La formulation du second principe sur la base du théorème de Carnot, telle que l'ont proposée Clausius et Kelvin, a deux conséquences : (i) la notion de température thermodynamique, (ii) la relation entre cette température et l'entropie, fonction d'état introduite par Clausius. C'est ainsi que température et entropie sont liées de telle manière que de la signification physique de l'une dépend la signification physique de l'autre. Cette double définition est d'ailleurs suffisante pour les déductions riches et nombreuses que permet la thermodynamique générale. Néanmoins, de nombreuses tentatives ont été faites pour améliorer l'établissement de l'échelle thermodynamique de température (LINDSAY (1962)). Carathéodory a exprimé les bases de la thermodynamique d'une manière plus générale en introduisant une formulation axiomatique (exposée dans WILSON (1957)). Son point de départ a été le rapprochement entre les conditions d'existence d'un facteur intégrant pour une forme linéaire ¹⁾:

$$X(x,y,z) dx + Y(x,y,z)dy + Z(x,y,z)dz$$

et l'expression du second principe. La température thermodynamique est alors le facteur intégrant de la forme linéaire qui exprime une transformation adiabatique infinitésimale ayant un caractère quasi-statique. De nos jours, ce point de vue mathématique de la thermodynamique a vu son intérêt élargi par ses conséquences vis à vis de la mécanique statistique et de la thermodynamique des processus irréversibles; c'est pourquoi elle est l'objet de nombreuses recherches (mentionnons par exemple GILES (1964), FISCHER (1964), GRIFFITHS (1965),

D'un point de vue plus physique, c'est évidemment à l'échelle moléculaire et atomique que la notion de température doit avoir son origine.

1°) Théorie cinétique élémentaire

Considérons la pression cinétique d'un gaz dans le cas

1) ou forme de Pfaff.

simple d'une répartition de vitesse isotrope et où les molécules sont sans interaction. Elle sera la seule pression de ce gaz, exprimée par

$$P = \frac{2}{3} n \cdot \frac{\overline{mv^2}}{2}$$

Le rapprochement avec la loi des gaz parfaits et la loi d'Avogadro-Ampère permet de relier directement l'énergie cinétique moyenne $\frac{\overline{mv^2}}{2}$ des molécules d'un gaz parfait à sa température T par

$$\frac{\overline{mv^2}}{2} = \frac{3}{2} kT$$

$k = \frac{R}{N}$ 1) est le facteur, dit constante de Boltzman, qui permet de relier la grandeur extensive qu'est l'énergie à la grandeur intensive qu'est la température.

2°) Mécanique statistique classique.

Une des conséquences du théorème de Liouville et de l'indépendance statistique est que les valeurs des intégrales premières additives 2) : énergie-impulsion-moment déterminent complètement les propriétés statistiques d'un système isolé; en particulier elles déterminent la distribution statistique de tous ses sous-systèmes et par suite la valeur moyenne de toutes les grandeurs physiques. L'impulsion et le moment pouvant se déduire du mouvement général du système (en particulier en les rapportant à un système d'axes liés à ce système), l'énergie reste la seule intégrale première additive. Ainsi la fonction de distribution dans un sous système a , d'énergie E_a , s'exprimera par la forme linéaire

1) R est la constante des gaz parfaits, N le nombre d'Avogadro.

2) ces quantités sont des invariants mécaniques, intégrales premières des équations du mouvement.

$\text{Log } \rho_a = \alpha_{(a)} + \beta E_{(a)}$ qui est la seule combinaison additive conforme à ce qui précède ¹⁾ $\alpha_{(a)}$ est une constante caractéristique du sous-système et β un paramètre caractéristique du système. Les ensembles de Gibbs dont la densité de probabilité de phase a la forme précédente sont dits ensembles canoniques; ils ont vis à vis de l'énergie et du paramètre β les propriétés qui leur permettent la représentation de système en équilibre thermodynamique en identifiant par les analogies thermodynamiques de Gibbs β à $-\frac{1}{kT}$ et S à $-\overline{\text{Log } \rho}$ ²⁾. De telles analogies ne sont évidemment valables (i) que s'il existe une limite finie de $\frac{1}{N} kT \overline{\text{Log } \rho}_N$ lorsque $N \rightarrow \infty$ ($\frac{N}{V}$ restant fini) et (ii) si cette limite a bien les propriétés d'une fonction thermodynamique. Dans ce cas elles représentent une excellente approximation pour les systèmes macroscopiques ($N = 10^{23}$). Ce problème des limites asymptotiques de la thermodynamique statistique vers la thermodynamique des systèmes réels est actuellement un sujet très étudié. VAN-DER-LINDEN (1966-7-8) a prouvé, dans le cas d'interactions moléculaires stables et modérément fortes ³⁾, d'une part, l'existence de telles limites pour l'entropie microcanonique l'énergie libre canonique et la pression grand canonique et d'autre part, l'équivalence des trois formalismes (microcanonique, canonique et grand canonique). GALGANI & COLL (1969) ont montré cette équivalence avec la seule hypothèse de la stabilité des interactions pour l'étendre ensuite sans cette hypothèse, en supposant seulement l'existence d'une limite pour l'entropie microcanonique.

1) dans le cas de la statistique quantique cette équation devient

$$\text{Log } W_{n(a)} = \alpha_{(a)} + \beta E_{n(a)}$$

W_n est la matrice de l'opérateur densité ou matrice statistique n caractérisant un état quantique donné.

2) la barre signifie moyenne d'ensemble. En raison de ce rapprochement $\text{Log } \rho$ est souvent appelé entropie statistique (GRAD (1961)) et YVON (1966) ont examiné en détail ces divers aspects de l'entropie.

De ce qui précède il est aisé de déduire $\frac{dS}{dE} = \frac{1}{T}$ qui devient $T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V$ dans le cas le plus général expression où l'entropie représente la manière dont l'énergie d'un système particulier évolue en fonction de la température qui elle est le paramètre commun et universel qui relie les énergies de tous les systèmes et sous-systèmes possibles. Le caractère extensif de l'entropie et intensif de la température sont de ce fait évidents.

Toutes ces considérations sont très restrictives et pour être complet et surtout plus près de la réalité physique il faudrait envisager l'aspect de la température et de l'entropie du point de vue de la mécanique quantique et de celui de l'irréversibilité; nous éviterons de le faire puisque notre étude se limite à l'équilibre de gaz ayant un comportement classique pour laquelle les rappels précédents sont suffisants tout au moins en première analyse.

§ 4 - DIVERSES FORMES DE L'EQUATION D ETAT DES GAZ.

a) Les équations générales

D après ce qui précède il est aisé d'imaginer que dès que l'on s'éloigne des conditions idéales du gaz parfait (très faible pression et température modérée) l'équation $PV = RT$ cesse d'être applicable : il faut alors tenir compte de la pression moléculaire et du volume occupé par les molécules. C'est ainsi que Van der Waals en considérant que la pression moléculaire (ou pression interne) était indépendante de la température et inversement proportionnelle au carré du volume a proposé l'équation célèbre :

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT$$

Bien qu'historiquement intéressante pour avoir fourni une première explication des écarts à la loi des gaz parfaits¹⁾ et avoir suggéré la notion d'états correspondants elle représente très imparfaitement

1) isotherme critique, température de Boyle

le comportement des fluides et n'est utilisable qu'à basse pression et à température élevée. Depuis un grand nombre d'expressions établies sur des fondements plus ou moins empiriques ont été proposées. On peut les classer (HIRSCHFELDER (1954-d' REID (1966-a)) suivant le nombre de constantes ajustables qu'elles comportent en équations :

- à deux constantes : Berthelot, Diétérici, Redlich-Kwong, Rocard,
- à trois constantes : Clausius Whol
- à quatre constantes : Mc Load,
- à cinq constantes : Beattie-Brigman
- à huit constantes : Benedict-Webb-Rubin. D'autres ont des formes plus complexes comme celle de Martin-Hou établie sur une étude approfondie des propriétés des gaz (point critique tension de vapeur température de Boyle ...). Aucune de ces équations n'est entièrement satisfaisante dans la mesure où chacune d'elles correspond à une application particulière c'est à dire à certains types de gaz dans un domaine restreint de température et de pression. Cette situation ne peut évidemment pas être imputée à la thermodynamique générale dont le corps de doctrine est nous l'avons déjà mentionné, étranger aux structures intimes de la matière.

b) Les équations d'état de la mécanique statistique :

- Equation de la fonction de partition :

Les analogies thermodynamiques de Gibbs pour les ensembles canoniques¹⁾, relie l'énergie libre F au logarithme de la fonction de partition Z_N suivant $F = - kT \log Z_N$. Il en résulte que la pression est liée à la fonction de partition par

$$P = kT \left(\frac{\partial \log Z_N}{\partial V} \right)_T$$

d'après la relation thermodynamique $P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$. Par rapport aux coordonnées généralisées R^N et aux moments généralisés P^N , la fonction de partition a pour expression

1) qui représentent les systèmes à température constante.

$$Z_N = \frac{1}{N! h^{3N}} \iint e^{-H(R^N, P^N)/kT} dR^N dP^N$$

H est l'hamiltonien du système ($H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \Phi(r^N)$).

L'énergie potentielle $\Phi(r^N)$ des molécules est supposée ne dépendre que de leurs coordonnées (cas des molécules sphériques non polaires)¹⁾. h est la constante de Plank, h^{3N} est le facteur de normalisation de l'élément de volume de l'espace des phases à la limite semi-classique, ce qui assure à l'entropie un caractère univoque que la statistique purement classique ne lui confère pas, en la définissant à une constante additive près (dans ce cas, seules ses variations sont univoques). N! tient compte de l'indiscernabilité des molécules.

En intégrant sur les moments on peut écrire :

$$Z_N = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \int e^{-\Phi(R^N)/kT} dR^N = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \int W_N(R^N) dR^N$$

$W_N(R^N)$ est appelé facteur de Boltzmann, λ est $\sqrt{\frac{h^2}{2\pi mkT}}$,

soit encore

$$Z_N = \frac{Q_N}{\lambda^{3N}} \text{ avec } Q_N = \frac{1}{N!} \int W_N(R^N) dR^N. Q_N \text{ est la fonction}$$

de partition de configuration (puisque'elle ne dépend plus des moments).

- Equation de la pression ou équation du viriel :

C'est l'expression²⁾

$$\frac{P}{nkT} = 1 - \frac{n}{6kT} \int g^{(2)}(r_{ij}) \frac{d\varphi_{ij}}{dr_{ij}} r_{ij} dR_j$$

Elle est obtenue à partir de la précédente en supposant que l'énergie potentielle du système $\Phi(R^N)$ peut être considérée comme la somme

1) dans le cas contraire Φ est fonction des paramètres supplémentaires (angles, moments, etc ...).

2) le dernier terme de cette expression est la pression intermoléculaire définie § 2.

des énergies potentielles $\varphi_{ij}(r_{ij})$ de paires de molécules :

$\bar{\Phi}(R^N) = \sum_{i>j} \varphi_{ij}(r_{ij})$; $g^{(2)}(r_{ij})$ est la fonction de distribution radiale définie par $g^{(2)}(r_{ij}) = \frac{n^{(2)}(r_{ij})}{n^2}$, $n^{(2)}(r)$ est la

fonction de distribution de paires déjà rencontrée sous le nom de densité de paires. L'équation du viriel pouvant également s'obtenir à partir du théorème du viriel (HIRSCHFELDER (1954-e)) ce qui explique son nom.

- Equation de la compressibilité :

C'est l'expression

$$kT \left(\frac{\partial n}{\partial P} \right)_T = 1 + n \int [g^{(2)}(r) - 1] dr \quad r = |R_i - R_j|$$

qui se déduit de l'étude des fluctuations en densité à l'aide du formalisme grand canonique (YVON (1937)). Comme l'équation précédente cette équation repose sur l'hypothèse d'additivité des potentiels de paires.

c) Le développement du viriel.¹⁾

Les valeurs expérimentales des paramètres P, V, T, peuvent être reliés dans un large domaine de températures et de pressions reliées par un développement en série du type

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \frac{D(T)}{V^3} + \dots$$

V étant, soit le volume molaire, soit le volume spécifique, avec la densité $\rho = \frac{1}{V}$ ce développement s'écrit

$$\frac{P}{RT} = 1 + B(T) \rho + C(T) \rho^2 + D(T) \rho^3 + \dots$$

Les coefficients B, C, D, ... sont seulement fonction de la tempé-

1) la différence avec l'équation précédente va de soi, la confusion n'est donc pas possible d'autant que le mot développement est toujours mentionné lorsque le développement du viriel est cité.

rature, Kammerlingh Onnes et Keesom qui les premiers ont introduit ce développement, ont donné à ces coefficients le nom de coefficients du viriel étant donné qu'ils représentent vis à vis de la loi idéale $PV = RT$ les écarts dûs aux forces intermoléculaires et qu'en latin "vires" signifie forces. La théorie des intégrales de constellations d'Ursell-Mayer a donné à cette représentation un rôle prépondérant dans la théorie de l'équation d'état des fluides comme nous le verrons dans ce qui suit.

d) Les états correspondants.

Considérons deux gaz dont les paramètres d'état sont exprimés en valeurs réduites P_r, V_r, T_r par rapport à leur coordonnées critiques respectives P_c, V_c, T_c ($P_r = \frac{P}{P_c}, V_r = \frac{V}{V_c}, T_r = \frac{T}{T_c}$)

ils sont dits en états correspondants, lorsque leurs paramètres réduits ont la même valeur (les états critiques de tous les corps sont évidemment correspondants); de plus si deux corps ont deux de leurs trois paramètres réduits égaux le troisième l'est aussi : ils sont en états correspondants. En termes plus généraux : tous les corps obéissent à la même équation d'état exprimée en variables réduites, c'est là l'énoncé du principe des états correspondants. Le facteur de compressibilité $Z = \frac{P_r V_r}{R T_r}$ est alors une fonction universelle identique pour toutes les substances : la compressibilité généralisée. Dans la réalité, ce principe est évidemment plus ou moins valable suivant les cas, il est cependant respecté par un nombre suffisant de substances pour fournir une première approximation très utile : ainsi NELSON et OBERT (1954), et d'autres (cf REID (1966b)) ont établi des diagrammes de la compressibilité généralisée valables dans de très larges gammes de température et de pression et pour un grand nombre de fluides.

A cela il faut ajouter un autre intérêt du principe des états correspondants, c'est d'avoir un équivalent dans les développements de la mécanique statistique : le principe de l'équivalence mécanique de Kammerlingh Onnes. Ce principe s'énonce : "toutes les

substances ayant des molécules de même forme ont des propriétés d'état équivalentes". Ainsi dans le cas de molécules sphériques non polaires le potentiel d'interaction $\varphi(r)$ entre deux molécules peut être représenté par une fonction générale f , compte tenu de deux paramètres scalaires σ et ε caractéristiques de l'espèce des molécules,

$$\varphi(r) = \varepsilon f\left(\frac{r}{\sigma}\right)$$

Si la pression, le volume et la température sont exprimés en valeurs réduites $P^* V^* T^*$ par rapport aux paramètres ε et σ , on peut écrire

$$P^* = P^*(V^*, T^*)$$

la fonction correspondante dépendant uniquement de la nature de la fonction potentielle générale f . Pour les molécules non sphériques ou polaires le même principe reste valable à condition d'introduire des paramètres supplémentaires (distance des centres de forces, angles, moments dipolaires, etc ...)

Bien que nous nous soyons limité au comportement purement classique des molécules il est intéressant d'ajouter qu'on trouve en mécanique statistique quantique un prolongement de ce principe (HIRSCHFELDER-DE BOER (1954)). On est en particulier conduit à définir un paramètre sans dimension Λ^* qui représente le rapport de la longueur d'onde de De Broglie (longueur d'onde thermique) associée au mouvement relatif de deux molécules d'énergie cinétique relative, au diamètre de collision σ , soit $\Lambda^* = \frac{h}{\sigma} \sqrt{m\varepsilon}$. On obtient ainsi, comme dans ce qui précède, une expression générale de la forme

$$P = P(V, T, \Lambda^*)$$

Moyennant des hypothèses de nature physique et des techniques mathématiques particulières on a pu évaluer les expressions analytiques que nous venons de rappeler. L'hypothèse physique la plus fondamentale, déjà mentionnée à propos des équations du viriel et de la compressibilité, suppose que la force entre deux molécules quelconques est indépendante de la présence de toutes les autres molécules. L'énergie potentielle $\Phi(R^N)$ de l'ensemble est, nous

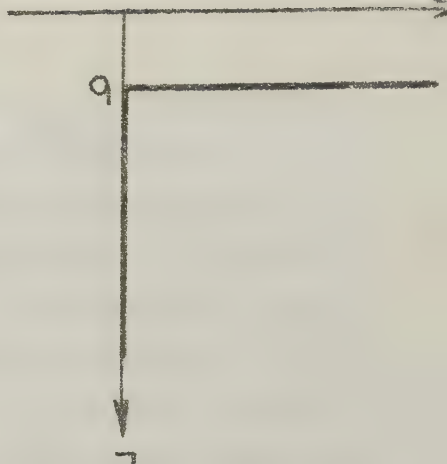
l'avons vu

$$\Phi(R^N) = \sum_{i > j} \phi_{r_{ij}}$$

$\phi_{r_{ij}}$ représente l'énergie potentielle entre deux molécules i et j . Le manque de connaissances précises sur ce potentiel a conduit à imaginer un certain nombre de modèles représentatifs. Ils sont tous plus ou moins empiriques et plus ou moins proches de la réalité. Leur forme est retenue, soit pour les simplifications de calcul qu'elle entraîne, soit en raison de considérations semi-quantitatives de physique moléculaire. Nous avons représenté sur la figure 1 les modèles qui sont susceptibles de représenter des molécules sphériques et non polaires.

Le rôle important que jouent ces énergies potentielles de paires, en particulier dans l'expression $e^{-\Phi/kT}$, a conduit à l'utilisation des fonctions

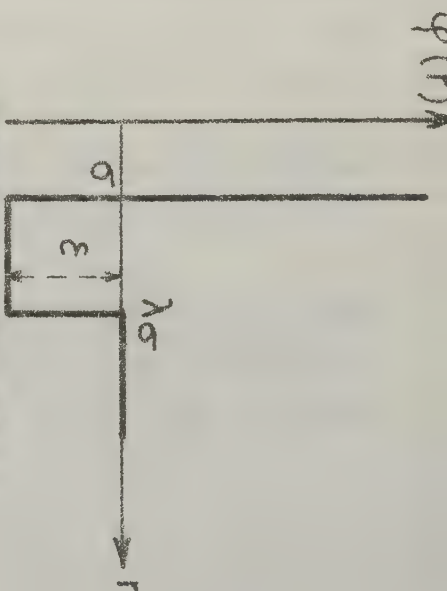
$f_{ij} = e^{-\phi_{ij}/kT} - 1$ appelées fonctions de Mayer; leur intérêt est d'être différentes de zéro seulement dans les conditions où l'interaction moléculaire n'est pas négligeable, c'est-à-dire seulement si les molécules sont suffisamment rapprochées.



- Potentiel de sphères rigides -

$$\varphi(r) = \infty \quad r < \sigma$$

$$\varphi(r) = 0 \quad r > \sigma$$

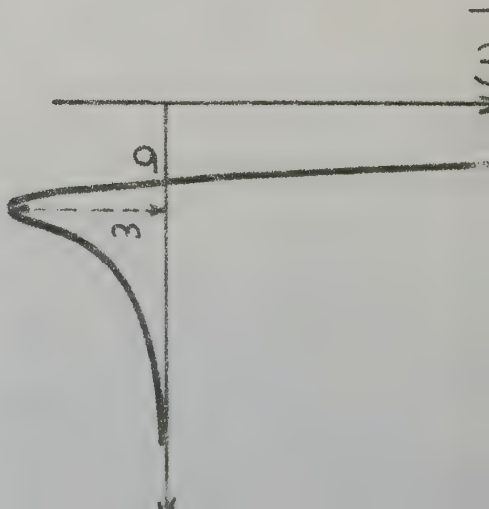


- Potentiel de Herzfeld -
(ou en puits carré)

$$\varphi(r) = \infty \quad r < \sigma$$

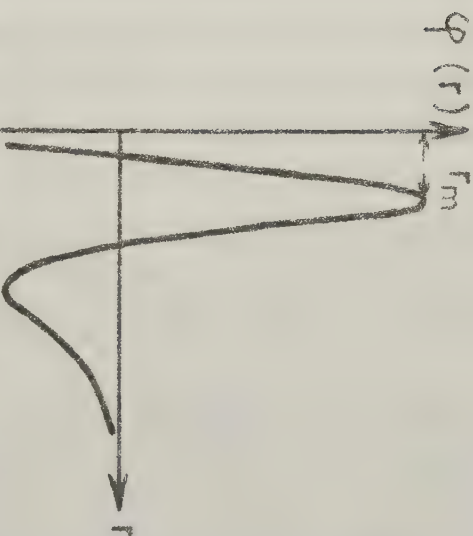
$$\varphi(r) = -\varepsilon \quad \sigma < r < \lambda\sigma$$

$$\varphi(r) = 0 \quad r > \lambda\sigma$$



- Potentiel de Lennard-Jones

$$\varphi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

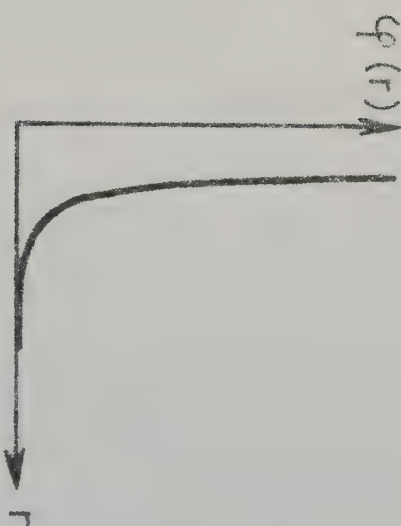


- Potentiel de Pauling -
(ou exponentiel)

$$\varphi(r) = \frac{\varepsilon}{1 - (6/\alpha)} \left\{ \frac{6}{\alpha} \exp \left[\alpha \left(1 - \frac{r}{r_m} \right) \right] - \left(\frac{r_m}{r} \right)^6 \right\}$$

$$r \geq r_m$$

$$r < r_m$$



- Potentiel exponentiel simple -

$$\varphi = \varphi_0 \exp \left(-\frac{r}{r_0} \right)$$

CHAPITRE II

THEORIE DES INTEGRALES DE CONSTELLATIONS D'URSELL-MAYER

Elaborée en grande partie par Mayer cette théorie a été exposée en détail à de nombreuses reprises (MAYER (1940), DE BOER (1949), GREEN (1952), HIRSCHFELDER (1954-f), BERGEON (1958). Nous n'en mentionnons que les hypothèses essentielles et le schéma général de son développement.

Le point de départ est l'équation dite de la fonction de partition, ce qui implique que l'essentiel de cette théorie consiste à calculer la fonction de partition de configuration ou intégrale de configuration $Q_N = \frac{1}{N!} \int W_N(R^N) dR^N$.

§ 5 - CONSTELLATIONS, REPRESENTATION PAR LES DIAGRAMMES LINEAIRES :

Le développement de $W_N(R^N)$ en une somme de produits de fonctions U ou fonctions d'URSELL (1927) permet de grouper les molécules du gaz considéré de la manière suivante. Entre ℓ molécules choisies parmi les N molécules du gaz il est possible de trouver en moyenne (moyenne statistique) des groupes de plusieurs d'entre elles, a par exemple, qui sont suffisamment éloignées des $\ell - a$ autres pour que les interactions entre ce groupe (a) et le reste ($\ell - a$) soient négligeables, hypothèse permise étant donné le faible rayon d'action des forces intermoléculaires. Une telle configuration entre les a et $\ell - a$ molécules est dite configuration disjointe. L'idée d'Ursell pour évaluer W est de ne tenir compte que des configurations non disjointes du type des a molécules précédentes - ou constellations. On y parvient de la manière suivante. Pour un gaz très dilué voisin

du gaz parfait toutes les molécules sont en moyenne isolées, pour un gaz peu comprimé les rapprochements entre deux molécules sont les seuls à peu près probables. De proche en proche, lorsque la densité du gaz augmente, des groupements d'un nombre de molécules de plus en plus grand (3, 4, 5, etc...) deviennent possibles; c'est pourquoi il sera nécessaire de prendre en compte d'autant plus de constellations élémentaires (à 2, 3, 4, 5, molécules) que la densité sera plus élevée.

En résumé, W_N s'écrit :

$$W_N = \sum_{m_\ell} \frac{1}{\ell!} U_\ell$$

s'il y a au total m_ℓ groupes possibles de ℓ molécules ($\sum_{\ell} m_\ell \ell = N$)

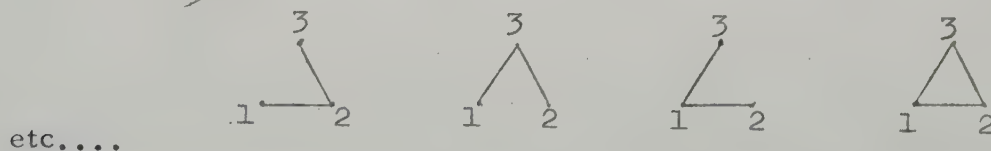
L'intégration des fonctions U pour obtenir Q_N fait intervenir des expressions du type :

$$b_\ell = \frac{1}{V \ell!} \int U_\ell (R_1, R_2, R_3, \dots, R_\ell) dR_1 \dots dR_\ell$$

dites intégrales de constellations, le terme $\frac{1}{V}$ rend ces expressions indépendantes du volume et $\frac{1}{\ell!}$ correspond aux permutations possibles des molécules entre elles puisqu'elles sont évidemment supposées identiques donc indiscernables. Ces diverses intégrales exprimées en fonction f_{ij} de Mayer, peuvent se représenter par les diagrammes linéaires suivants :

$$\int U_2 dR_1 dR_2 = \int f_{12} dR_1 dR_2 = 1 \text{---} 2$$

$$\int U_3 dR_1 dR_2 dR_3 = \int [f_{12}f_{23} + f_{23}f_{13} + f_{12}f_{13} + f_{12}f_{23}f_{13}] dR_1 dR_2 dR_3$$



un point représente une molécule et une ligne, une fonction de Mayer¹⁾.

Cette représentation correspond bien à la somme obtenue par toutes les combinaisons des configurations non disjointes - des constellations - de chaque groupe de 1, 2, 3, molécules.

¹⁾ le plus souvent la signification de ces diagrammes n'inclut pas l'opération d'intégration, nous l'ajoutons ici (d'après ROWLINSON (1965-a)) pour

§ 6 - DEVELOPPEMENT EN INTEGRALES DE CONSTELLATIONS IRREDUCTIBLES COEFFICIENT DU VIRIEL.

D'après ce qui vient d'être défini

$$Q_N = \int \sum_{m_\ell} \frac{1}{m_\ell!} U_\ell(R) dR \text{ s'écrit } Q_N = \sum_{m_\ell} \prod_{\ell=1}^N \frac{(V b_\ell)^{m_\ell}}{m_\ell!}$$

$m_\ell!$ tient compte de toutes les permutations possibles des m_ℓ groupes de ℓ molécules. L'évaluation formelle rigoureuse de cette expression est impossible mais étant donné que N est très grand on peut lui trouver par la méthode mathématique du col¹⁾ une valeur qui tend vers la valeur rigoureuse lorsque N tend vers l'infini. Pour cela, on introduit la fonction génératrice $e^{Vb} z^N = Z_{Gr}$ où

$z = \frac{1}{\lambda^3} e^{\beta(F+PV)}$ est la fugacité²⁾ le théorème des résidus permet

alors d'évaluer par la méthode dite du col $\text{Log } Z_{Gr}$ à la limite $N \longrightarrow \infty$ ($V \longrightarrow \infty$, $\frac{N}{V}$ restant fini). L'élimination de la fugacité des expressions obtenues conduit à un développement en densité

$$\frac{P}{nkT} = 1 - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{k \beta_k}{k+1} n^k$$

où les β sont des combinaisons des intégrales de constellations que Mayer a dénommé intégrales de constellations irréductibles :

$$\beta_1 = 2 b_2$$

$$\beta_2 = 3 b_3 - 6 b_2^2$$

$$\beta_3 = 4 b_4 - 24 b_2 b_3 + \frac{80}{3} b_2^3, \quad \text{etc ...}$$

Cette appellation se justifie aisément par la représentation en diagrammes qui schématise ces intégrales par :

1) due à Darwin et Fowler (ils l'ont utilisée pour calculer le nombre de complexions d'un système d'oscillateurs linéaires (FOWLER (1936-49)).

2) pression fictive qui permet de simplifier certaines formules des gaz réels pour leur donner l'aspect de celles des gaz parfaits.

$$\beta_1 = \text{---}$$

$$\beta_2 = \frac{1}{2!} \left[\triangle \right]$$

$$\beta_3 = \frac{1}{3!} \left[3 \square + 6 \begin{array}{|c|} \hline \diagup \diagdown \\ \hline \end{array} + \begin{array}{|c|} \hline \diagup \diagdown \diagup \diagdown \\ \hline \end{array} \right]$$

....

Elles sont ainsi représentées par la combinaison de tous les diagrammes fermés¹⁾ possibles, diagrammes qui ne peuvent être séparés en deux diagrammes distincts lorsqu'ils sont ouverts en un de leur point. Les constellations correspondantes ne peuvent donc pas être réduites en un certain nombre de constellations plus simples.

L'identification avec les coefficients du viriel donne :

$$B = -\frac{1}{2} \beta_1 = -\frac{1}{2V} \iint_V f_{12} dR_1 dR_2 = - \left[\text{---} \right]$$

$$C = -\frac{2}{3} \beta_2 = -\frac{1}{3V} \iiint_V f_{12} f_{13} f_{23} dR_1 dR_2 dR_3 = -\frac{1}{3} \left[\triangle \right]$$

$$D = -\frac{3}{4} \beta_3 = -\frac{1}{8V} \iiint \int_V \left[3 f_{12} f_{23} f_{34} f_{14} + 6 f_{12} f_{13} f_{14} f_{23} f_{34} + f_{12} f_{13} f_{14} f_{23} f_{24} f_{34} \right] dR_1 dR_2 dR_3 dR_4 =$$

$$-\frac{1}{8} \left[3 \square + 6 \begin{array}{|c|} \hline \diagup \diagdown \\ \hline \end{array} + \begin{array}{|c|} \hline \diagup \diagdown \diagup \diagdown \\ \hline \end{array} \right]$$

§ 7 - UTILISATION DU DEVELOPPEMENT DU VIRIEL THEORIQUE.

Une telle série ne correspond à une équation d'état théorique des gaz denses - il faudrait dire des fluides denses pour être plus général - que dans la mesure où elle converge pour un domaine de densités suffisamment large. Il a été mathématiquement prouvé que ce développement pouvait avoir un rayon de convergence fini.

1) appelées étoiles

Parmi les nombreux auteurs ayant abordé ce problème citons GROENEVELD (1962), RUELLE (1963), PENROSE (1963), LIEB (1963), LEBOWITZ & PERCUS (1963) et RUELLE (1964). L'implication physique de l'ensemble de ces travaux, est que l'équation d'état théorique du développement en intégrales de constellations diverge à haute densité. Les domaines de convergence pourraient correspondre à l'existence d'une phase homogène, les limites, elles, traduisant - l'hypothèse est encore plus hardie - les transitions de phase.

Lorsqu'on avance un peu plus vers l'application du développement du viriel théorique, deux difficultés surgissent :

- La première est la complexité croissante du calcul des coefficients successifs. Les progrès de l'informatique durant cette dernière décennie ont contribué à la détermination des premiers coefficients pour un certain nombre de potentiels.

- La seconde est le choix du potentiel, qu'il s'agisse de sa forme ou des paramètres de réduction nécessaires à la confrontation directe avec l'expérience. Le caractère plus ou moins arbitraire des potentiels oblige à ajuster ces paramètres sur l'expérience; le plus souvent, en faisant coïncider, au mieux, le second coefficient théorique et le second coefficient expérimental. Cette méthode de contact entre la théorie et l'expérience est incontestablement sur le plan de la logique scientifique un des points faibles de cette théorie de l'équation d'état. Nous reviendrons en détail sur cette question au chapitre (troisième partie).

Nous avons résumé dans le tableau I, la bibliographie des travaux sur le calcul des coefficients théoriques correspondant aux différents potentiels admissibles pour les gaz non polaires. Ce tableau montre combien en raison des difficultés de calcul, le nombre des coefficients utilisables de ce développement théorique est limité. Il va de soi que l'intérêt de cette théorie pour les gaz denses s'en trouve très diminué. C'est pourquoi on a par d'autres théories tenté une approche plus facile du comportement des gaz denses.

Coefficients Potentialiel	B		C		D		E		F, G, H	
Sphères rigides	VAN LAAR (1899) BOLTZMANN (1899) NIJBOER (1952)				KATSURA (1963) ROWLINSON (1964-a)		REE et HOOVER (1964) REE et HOOVER (1967)			
Herzfeld	KIHARA (1953)				BERGEON (1958) KATSURA (1959) BARKER (1962-a)					
Lennard-Jones	BIRD (1950)		BIRD et HIRSCHFELDER (1950)		BOYS (1960) BARKER (1962-b) ROWLINSON 1) (1963-a)		BARKER (1966) ROWLINSON 1) (1963-b)			
Buckingham (exp-6)	RICE (1954) WHALLEY (1955)		BERGEON (1958) SHERWOOD (1964-b)							
Exponentiel- Répulsif	AMDUR (1958) BRUCH (1967) SHERWOOD (1965)									

1) valeurs limites de ce coefficient à basses et hautes températures

CHAPITRE III

THEORIES DE LA FONCTION DE DISTRIBUTION DE PAIRES

Ces théories utilisent les équations de la pression et de la compressibilité précédemment introduites.¹⁾ L'essentiel est donc le calcul de la fonction de distribution radiale de paires $g^{(2)}(r)$ qui représente la probabilité de trouver deux molécules à une distance déterminée. Lorsqu'on veut calculer la valeur exacte de $g(r)$, les deux équations (p) et (c), qui sont elles mêmes deux expressions exactes, conduisent à la même valeur de $\frac{P}{nkT}$. En revanche lorsque seule une détermination approchée est possible, il peut y avoir une différence sensible entre les valeurs obtenues à partir de (p) et celles obtenues à partir de (c).²⁾ L'écart correspondant est utilisé comme critère de consistance de la méthode d'approximation utilisée.

Deux possibilités s'offrent pour l'évaluation de cette fonction $g^{(2)}(r)$:

- l'approche par la hiérarchie des formules définissant les fonctions de distribution : théorie de Born-Green-Yvon (BGY) et théorie de Kirkwood³⁾ (K)

- l'étude des contributions directes et indirectes à la corrélation totale de la particule : théories d'hyperchaînes (HNC) et de Percus-Yevick (PY).

1) nous les représenterons par les symboles (p) et (c).

2) les raisons de cette possibilité d'écart viendront d'elles-mêmes dans ce qui suit.

§ 8 - HIERARCHIE DE BORN-GREEN-YVON & KIRKWOOD¹⁾

Pour un système représenté par un ensemble de Gibbs, la fonction de distribution générique de configuration d'ordre h représente la densité de probabilité de trouver une des h molécules du sous-système correspondant dans chacun des h éléments de volume $dR_1, dR_2, \dots, dR_h$ autour des points définis par $R_1, R_2, \dots, R_h$ soit $n^{(h)}(R_1, R_2, \dots, R_h)$ cette fonction. L'ordre le plus bas de cette distribution, $n^{(1)}(R_1)$, représente la densité en nombre $\frac{N}{V}$ des molécules dans le système. La fonction $n^{(2)}(R_1, R_2)$ est la fonction de distribution de paire déjà rencontrée. On appelle fonction de distribution radiale l'expression

$$g^{(h)}(R^h) = \frac{n^{(h)}(R^h)}{\prod_{i=1}^h n^{(i)}(R_i)}$$

Dans le cas de l'équilibre thermodynamique qui nous intéresse ici $n^{(1)}(R_1) = n^{(2)}(R_2) = \dots = n$

d'où la forme simplifiée de la fonction de distribution radiale

$$g^{(h)}(R^h) = \frac{n^{(h)}(R^h)}{n^h}$$

Cette fonction a la propriété de tendre vers 1 lorsque les distances $r_{ij} = |R_i - R_j|$ entre les molécules deviennent très grandes. Dans ce cas il y a indépendance statistique entre les probabilités d'occupation des divers éléments de volume dR_i , donc

$n^{(h)}(R^h) = n^{(1)}(R_1) \cdot n^{(2)}(R_2) \dots$, on dit alors qu'il y a absence de corrélations entre les molécules. En d'autres termes cette fonction de distribution radiale mesure l'écart à une distribution statistique uniforme.

Pour un ensemble canonique, ces fonctions de distribution

1) exposée en détail par HIRSCHFELDER (1954-g), COLE (1967-b),
HENDERSON (1967-a).

sont, par leur définition même, reliées à la fonction de partition de configuration Q

$$g^{(2)}(R_1 R_2) = \frac{1}{(N-2)! Q} \frac{1}{n^2} \int \dots \int e^{-\bar{\Phi}/kT} dR_3 \dots dR_N$$

$$g^{(3)}(R_1 R_2 R_3) = \frac{1}{(N-3)! Q} \frac{1}{n^3} \int \dots \int e^{-\bar{\Phi}/kT} dR_4 \dots dR_N$$

$$g^{(4)}(R_1 R_2 R_3 R_4) = \frac{1}{(N-4)! Q} \frac{1}{n^4} \int \dots \int e^{-\bar{\Phi}/kT} dR_5 \dots dR_N$$

d'où la relation de récurrence

$$g^{(h)}(R^h) = \frac{n}{(N-h)} \int g^{(h+1)}(R^{h+1}) dR^{h+1}$$

On peut ainsi déterminer $g^{(2)}$ à partir de la connaissance de $g^{(N)}$. De toute évidence, l'application en est très difficile; aussi il est nécessaire pour le calcul, de fermer ce processus d'itération à un ordre assez bas. L'état actuel de la théorie ne permet pas encore le choix d'un procédé de fermeture rigoureusement fondé sur des considérations physiques. Aussi, on a recours à une méthode d'approximation mathématique : "l'approximation de superposition de Kirkwood".

§ 9 - APPROXIMATION DE SUPERPOSITION DE KIRKWOOD.

Elle suppose essentiellement que les corrélations d'un groupe de h molécules peuvent être réduites à une superposition des corrélations entre les h molécules réparties au sein de groupements plus petits. L'hypothèse de l'additivité des potentiels de paires, implique plus particulièrement une réduction des corrélations en une superposition de corrélations distinctes propres à chaque paire de molécules. Pour trois molécules on écrira ainsi

$$g^{(3)}(1,2,3) = g^{(2)}(1,2) \cdot g^{(2)}(1,3) \cdot g^{(2)}(2,3)$$

Cette relation traduit l'hypothèse suivant laquelle les corrélations d'une paire de molécules ne sont pas affectées par la présence d'une troisième molécule. C'est aux faibles densités, où les distances de séparation sont grandes, que cette hypothèse paraît la plus admissible.

§ 10 - EQUATION DE BORN-GREEN-YVON

En différenciant par rapport à la particule 1 l'expression de la distribution radiale d'ordre deux, on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{\partial g^{(2)}}{\partial R_1} &= \frac{1}{(N-2)! Q n^2} \iint \frac{\partial}{\partial R_1} e^{-\Phi/kT} dR_3 \dots dR_N \\ &= \frac{1}{(N-2)! kT Q n^2} \iint - \frac{\partial \Phi}{\partial R_1} e^{-\Phi/kT} dR_3 \dots dR_N \end{aligned}$$

Ce qui représente la variation de la fonction de distribution radiale de la paire 1,2 lorsque la molécule 1 se déplace. En introduisant $g^{(3)}$ et avec $\sum_{i>j} \varphi_{ij}$ seuls $\frac{\partial \varphi_{12}}{\partial R_1}$ et $\frac{\partial \varphi_{13}}{\partial R_1}$

sont différents de zéro, donc :

$$kT \frac{g^{(2)}}{R_1} = \frac{\partial \varphi_{12}}{\partial R_1} g^{(2)}(R_1 R_2) - n \int \frac{\partial \varphi_{12}}{\partial R_1} g^{(3)}(R_1 R_2 R_3) dR_3$$

soit encore avec l'approximation de superposition précédente

$$kT \frac{\partial g^{(2)}(R_1 R_2)}{\partial R_1} + \frac{\partial \varphi_{12}}{\partial R_1} g^{(2)}(R_1 R_2) = - n \frac{\partial \varphi_{13}}{\partial R_1} g^{(2)}(R_1 R_3) g^{(2)}(R_2 R_3) g^{(2)}(R_1 R_2) dR_3$$

Si R_{12} , R_{13} , R_{23} , sont les distances entre les centres et si les molécules 2 et 3 sont respectivement prises comme origine, il vient

$$kT \frac{\partial g^{(2)}(r_{12})}{\partial r_{12}} + \frac{\partial \varphi_{12}}{\partial r_{12}} g^{(2)}(r_{12}) = - n \int \frac{\partial \varphi_{13}}{\partial r_{13}} g^{(2)}(r_{13}) g^{(2)}(r_{23}) g^{(2)}(r_{12}) dr_{13}$$

La division par $g^{(2)}(r_{12})$ conduit à l'équation intégral-différentielle non linéaire de BGY :

$$kT \frac{\partial}{\partial r_{12}} \left[\text{Log } g^{(2)}(r_{12}) + \varphi_{12} \right] = - \int \frac{\partial \varphi_{13}}{\partial r_{13}} g^{(2)}(r_{13}) g^{(2)}(r_{23}) dr_{13}$$

On peut dire que l'équation de BGY traduit l'effet d'un déplacement élémentaire d'une particule d'un groupe sur les corrélations collectives de ce groupe. Ce qui revient à charger par le mouvement, le couplage d'une particule donnée par rapport aux autres. Cela peut se réaliser plus directement de la manière suivante :

§ 11 - EQUATION DE KIRKWOOD

Exprimons le potentiel total $\bar{\Phi}$ par rapport au potentiel de paires φ_{ij} de manière que le couplage entre la particule 1 et le reste des molécules puisse varier de manière continue entre une valeur normale correspondant à l'équilibre du fluide et une valeur nulle :

$$\bar{\Phi}(R^N) = \sum_{j=2}^N \varphi(1,j) + \sum_{i=2}^N \sum_{j>1}^N \varphi(R_i R_j)$$

$0 \leq \xi \leq 1$ est un facteur de couplage. L'effet sur la fonction de distribution $g^{(2)}$ d'une variation de ce couplage s'écrit

$$kT \frac{\partial}{\partial \xi} \text{Log } g^{(2)}(R_1 R_2, \xi) = - \varphi_{12}(R_1 R_2) g^{(2)}(R_1 R_2, \xi) - n \int \varphi(R_1 R_3) [g^{(3)}(R_1 R_2 R_3) - g^{(2)}(R_1 R_2, \xi)] dR_3$$

soit en introduisant l'approximation de superposition en intégrant par rapport à ξ et en utilisant $r_{1j} = |R_1 - R_j|$

$$kT \text{Log } g^{(2)}(r_{12}, \xi) = - \xi \varphi(r_{12}) - n \int_0^\xi \int \varphi(r_{13}) g^{(2)}(r_{13}, \xi) [g^{(2)}(r_{23}) - 1] \frac{4 \pi r_{13}^2 dr_{13}}{d\xi}$$

C'est l'équation de Kirkwood qui n'est pas totalement équivalente à l'équation de BGY. En effet, la différenciation de l'équation de K par rapport à R_1 et l'introduction d'un paramètre de couplage dans l'équation de BGY conduisent à deux équations qui diffèrent l'une de l'autre de l'expression :

$$n \int_0^{\xi} \int_0^{\xi} \rho(r_{13}) \frac{\partial g^{(2)}(r_{13}, \xi)}{\partial r_{13}} g^{(2)}(r_{23}) 4\pi r_{13}^2 dr_{13} d\xi$$

Pour les résoudre, une approximation analytique a été tentée par KIRKWOOD et BOGGS (1942), leurs résultats sont relativement moins bons que les solutions numériques qui ont été calculées depuis. COLE (1967-c) et HENDERSON (1967-b) ont récemment établi une bibliographie détaillée de ces calculs, à laquelle il convient d'ajouter les travaux de LEVESQUE (1966) pour le potentiel de Lennard-Jones et ceux de BLOKHIN (1969) pour le potentiel de sphères rigides. L'ensemble de ces résultats montre aux densités élevées, une nette insuffisance de cette théorie par rapport au comportement réel des fluides. Ce fait ne semble pas surprenant puisque l'approximation de superposition apparaît surtout valable aux faibles densités. Des tentatives d'amélioration de cette approximation ont été entreprises (COLE (1958-1961-1962), FISHER (1962) et COCHRAN (1964)). Elles conduisent, soit à des expressions mathématiques encore plus difficiles à exploiter, soit à des résultats médiocres, sans pour cela lever entièrement les difficultés inhérentes à la nécessité d'un processus de fermeture de la hiérarchie des fonctions de distribution.

D'un autre côté, les calculs directs¹⁾ de la fonction de distribution d'ordre trois, faits par ROWLINSON (1963-c) et ALDER (1964) ont montré que contrairement à ce que l'on pourrait croire l'approximation de Kirkwood restait valable même aux densités élevées. Les mauvais résultats de l'équation de BGY et K provien -

1) suivant le procédé de dynamique moléculaire que nous évoquerons plus loin.

-draient plutôt de ce qu'elles amplifient énormément les petits écarts entraînés par cette approximation. Il semble désormais possible d'élaborer une nouvelle théorie, valable à haute densité, dont les bases seraient la hiérarchie de BGY-K et l'approximation de superposition de Kirkwood. Une tentative dans ce sens a été faite par CHUNG (1968-9).

En raison des difficultés causées par ce processus de fermeture, des théories parallèles, qui ne font pas appel à lui, ont été récemment développées.

CHAPITRE IV

THEORIES DE LA FONCTION DE CORRELATION TOTALE¹⁾

§ 12 - CORRELATION TOTALE, CORRELATIONS DIRECTES ET INDIRECTES.

On appelle corrélation totale la fonction $h(r)$ définie par

$$h(r) = g(r) - 1$$

Elle représente l'écart à l'unité de la fonction de distribution radiale, elle sera nulle lorsque $r_{ij} \rightarrow \infty$ et égale à 1 lorsque $r_{ij} \rightarrow 0$, elle correspond à la mesure des corrélations entre les deux molécules i et j .

L'influence totale d'une molécule 1 sur une molécule 2 d'un système de N ($N \gg 2$) molécules en interaction résulte à la fois de l'effet direct de la molécule 1 sur la molécule 2 et de l'effet indirect de la molécule 1 sur la molécule 2 à travers l'effet intermédiaire de 1 sur 3, de 1 sur 4, ... de 1 sur N qui à leur tour agissent sur 2. Cette contribution indirecte du reste du système est la somme des contributions indirectes de chacune des molécules 3, 4, .. N , ou plus exactement la valeur moyenne de cette somme pour toutes les positions possibles de ces molécules dans le volume V . On peut ainsi définir une fonction de corrélation directe $c(r)$ entre deux molécules :

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + n \int h(r_{23}) c(r_{13}) dR_3$$

expression proposée pour la première fois par ORNSTEIN-ZERNIKE (1914), nous l'appellerons pour cela formule OZ. En intégrant cette expression

1) exposées en détail par ROWLINSON (1965-a), COLE (1967-d) HEDERSON (1967-c)

sur r_{12} on transforme l'équation de la compressibilité (cf § 4) en

$$\frac{1}{kT} - \frac{P}{h} = 1 - n \int c(r) r^2 dr$$

relation qui montre que la connaissance de la fonction de corrélation directe peut être suffisante pour calculer la compressibilité d'un fluide. Le problème de la détermination de $g(r)$ des théories précédentes est ici celui de la détermination de $c(r)$; à l'approximation de superposition correspond celle de la formule OZ.

§ 13 - EQUATION DES HYPERCHAINES

L'introduction d'un développement en densité de $c(r)$ conduit par analogie avec le développement d'Ursell-Mayer à une combinaison d'expression correspondant à la prise en considération des constellations successives de 2, 3, 4 ... molécules.

Revenons aux diagrammes linéaires pour introduire quelques définitions supplémentaires. Les points sont dits points de base lorsqu'ils représentent des molécules fixes et points mobiles dans le cas contraire. Les points de base se symbolisent par des cercles pour être distingués des points mobiles, ainsi¹⁾

$$\text{O}_1 \text{---} \text{O}_2 = f_{12}$$

$$\text{1} \text{---} \text{2} = \frac{1}{V} \iint f_{12} dR_1 dR_2$$

$$\text{O}_1 \text{---} \text{O}_2 \text{---} \text{O}_3 = \int f_{12} f_{23} f_{13} dR_3$$

$$\text{1} \text{---} \text{2} \text{---} \text{3} = \frac{1}{V} \iiint f_{12} f_{13} f_{23} dR_1 dR_2 dR_3$$

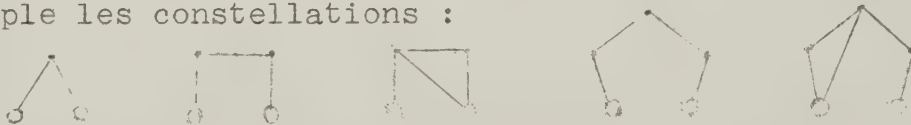
Le développement de la fonction de corrélation ~~indirecte~~ ^{directe} $c(r)$ se représentera par

$$c(r) = \text{O}_1 \text{---} \text{O}_2 + n \left(\text{O}_1 \text{---} \text{O}_2 \text{---} \text{O}_3 \right) + \frac{n^2}{2!} \left(2 \left[\text{O}_1 \text{---} \text{O}_2 \text{---} \text{O}_3 \text{---} \text{O}_4 \right] + \left[\text{O}_1 \text{---} \text{O}_2 \text{---} \text{O}_3 \text{---} \text{O}_4 \right] + 4 \left[\text{O}_1 \text{---} \text{O}_2 \text{---} \text{O}_3 \text{---} \text{O}_4 \right] + \left[\text{O}_1 \text{---} \text{O}_2 \text{---} \text{O}_3 \text{---} \text{O}_4 \right] + \left[\text{O}_1 \text{---} \text{O}_2 \text{---} \text{O}_3 \text{---} \text{O}_4 \right] \right) + \dots$$

1) on intègre dans ce cas seulement sur les points mobiles.

Définissons encore ¹⁾:

- Les chaînes : ce sont des constellations qui ont au moins un noeud. Un noeud est un point mobile tel que la constellation ouverte en ce point se trouve séparée en deux parties contenant chacune un point de base (ce qui n'est pas possible pour les étoiles). Par exemple les constellations :



sont des chaînes.

- Les faisceaux : ce sont des constellations dont le diagramme se sépare en deux parties distinctes ou plus, lorsqu'il est coupé en même temps aux points de bases, ce sont :



- Les constellations élémentaires sont celles qui ne sont ni des chaînes ni des faisceaux ; c'est à dire par exemple :



La décomposition en chaînes $C(r)$, en faisceaux $B(r)$ et en constellations élémentaires $E(r)$ des développements en densité de $c(r)$, $g(r)$ et $y(r) = g(r)e^{\Phi/kT}$ (soit encore $y(r) = (h(r) + 1)e^{\Phi/kT}$) conduit à un certain nombre de relations explicites dont

$$B(r) = g(r) - 1 - \text{Log } g(r) - \frac{\Phi(r)}{kT}$$

$$c(r) = B(r) + E(r)$$

L'approximation d'hyperchaînes suppose que l'apport des constellations élémentaires dans ces divers développements est négligeable. En particulier les faisceaux $B(r)$ sont les seuls diagrammes

1) nous n'envisagerons que des constellations à 2 points de base puisqu'ici les fonctions de distribution sont seulement d'ordre 2.

qui dans ce cas contribuent à $c(r)$. Ce qui revient à écrire

$$c(r) = B(r)$$

$$c(r) = g(r) - 1 - \text{Log } g(r) - \frac{\varphi(r)}{kT}$$

soit $c(r) = h(r) - \text{Log } y(r)$

La corrélation totale ainsi évaluée OZ devient

$$\text{Log } y(r_{12}) = n \int h(r_{23}) [h(r_{13}) - \text{Log } y(r_{13})] dR_3$$

équation intégrale dite de convolution ou d'hyperchaînes (abrégée par HNC). C'est une équation en $y(r)$ ou $h(r)$ puisque ces deux fonctions sont reliées par $y(r) = [h(r) + 1] e^{\varphi/kT}$.

Les solutions numériques complètes de cette équation s'expriment par des séries comprenant tous les termes possibles jusqu'aux puissances les plus élevées en densité (mathématiquement infinies) avec dans chaque cas la suppression de l'apport des constellations élémentaires. Dans une première approche on obtient ces solutions par une technique d'itération qui revient à évaluer les termes successifs de séries limitées. L'avantage est de pouvoir choisir plus facilement la totalité des diagrammes contribuant à chaque puissance de la densité car le dénombrement effectif de ceux qui interviennent dans une solution complète devient rapidement impossible.

Les séries ainsi obtenues sont ensuite introduites dans l'équation d'état dite de la pression ou l'équation d'état dite de la compressibilité. Si les séries employées étaient exactes ces substitutions devraient conduire dans les deux cas au développement du viriel avec les coefficients d'Ursell-Mayer; RUSHBROOKE & SCOINS (1953) ont démontré théoriquement qu'il en est bien ainsi. En fait le caractère approximatif de ces séries entraîne : (i) une différence entre les développements obtenus à partir de l'une ou de l'autre des équations d'état, (ii) un écart entre les coefficients obtenus et les coefficients d'Ursell-Mayer ¹⁾.

1) ce que l'on juge seulement lorsque ces derniers sont connus; ce qui est seulement le cas pour les premiers d'entr'eux (cf tabl.I).

Le calcul pour le potentiel de sphères rigides (RUSHBROOKE (1961), HUTCHINSON (1963)) conduit à deux valeurs nettement différentes pour (p) et (c) ; elles se trouvent situées de part et d'autre des valeurs obtenues par le développement de Mayer. Cela est un manque de consistance interne de l'approximation. Pour le potentiel de Hersfeld les calculs ont été faits jusqu'au troisième coefficient (Mc QUARRIE (1964), COLE (1966)). Dans ce cas, c'est à partir du quatrième coefficient que le manque de consistance apparaît.

L'intégration numérique complète de l'équation de HNC a été réalisée pour les sphères rigides par KLEIN (1963-4) et pour le potentiel de Lennard-Jones par LEVESQUE (1966), là encore le manque de consistance est important et les résultats sont dans leur ensemble assez médiocres.

§ I4 - EQUATION DE PERCUS-YEVICK

Comme la précédente, elle se déduit d'une approximation faite en négligeant l'apport des intégrales de certaines constellations - les constellations élémentaires et certains faisceaux (STELL (1962-3)) - dans les développements en densité des fonctions de distribution de paires. Dans ce cas la fonction $c(r)$ devient

$$c(r) = h(r) - [g(r) e^{\Phi/kT} - 1]$$

soit encore

$$c(r) = g(r) e^{\Phi/kT} [e^{-\Phi/kT} - 1] = f(r) y(r)$$

L'équation d'OZ devient alors :

$$h(r_{12}) = f(r_{12}) y(r_{12}) + n \int h(r_{123}) f(r_{13}) dR_3$$

C'est l'équation intégrale dite de Percus-Yevick (1958), abrégée par PY, qui comme l'équation HNC est une équation en $y(r)$ ou $h(r)$.

En écrivant la valeur exacte de $c(r)$ de la manière suivante :

$$c(r) = f(r) y(r) + \langle y(r) - 1 - \text{Log } y(r) \rangle - E(r)$$

on met en évidence la différence entre les approximations de HNC et PY. Cette dernière en négligeant le terme entre crochets et $E(r)$ réduit $c(r)$ à l'influence des forces intermoléculaires à court rayon

d'action ($f(r)$ décroît assez vite lorsque r augmente). L'équation de HNC par contre néglige également $E(r)$ mais donne du terme entre crochets une valeur approchée, elle tient compte en plus de termes ayant un plus grand rayon d'action.

Ici encore le développement des fonctions de distribution permet d'obtenir un développement du type viriel pour les deux équations (p) et (c). RUSHBROOKE (1963) a calculé les cinq premiers coefficients pour le potentiel de sphères rigides. Ils enserrant de beaucoup plus près les coefficients du développement de Mayer, ce qui prouve une meilleure consistance de cette approximation. Une autre caractéristique intéressante de ces coefficients du viriel pour les sphères rigides est qu'ils sont les coefficients d'une fonction algébrique assez simple de la densité. En effet l'équation de PY s'intègre exactement dans le cas du potentiel de sphères rigides pour donner respectivement par (p) et (c)

$$\left(\frac{P}{nkT} \right)_p = \frac{1+2\eta+3\eta^2}{(1-\eta)^2} \quad \text{et} \quad \left(\frac{P}{nkT} \right)_c = \frac{1+\eta+\eta^2}{(1-\eta)^3}$$

η est une densité réduite qui représente le rapport du volume des N molécules au volume total du système, c'est à dire :

$\eta = \frac{1}{6} n \pi \sigma^3$ puisque $V = \frac{N}{n}$. Ces deux équations d'état diffèrent à partir du quatrième coefficient de leur développement en série du viriel, ce coefficient est, comme dans le cas de HNC, la limite de la consistance interne de l'approximation. Un autre fait intéressant à mentionner est que l'équation de la compressibilité avait été précédemment obtenue par REISS (1965) par une méthode très différente dite de la "scaled particle". C'est une théorie plus particulièrement adaptée à l'état liquide qui a donné, avec des potentiels plus réalistes, des résultats intéressants (compressibilité, chaleur de vaporisation, tension superficielle).

La solution numérique de l'équation de PY pour le potentiel de Lennard-Jones a été l'objet de nombreux travaux (PERCUS (1962), KLEIN (1964), LEVESQUE (1966), THROOP & BEARMAN (1966),

WATTS (1968)). ROWLINSON (1964-b) a proposé pour ce potentiel une approximation valable pour les températures élevées, nous y reviendrons plus en détail dans ce qui suit. D'une manière générale l'approximation de PY se révèle supérieure aux précédentes (BGY, K, HNC) que ce soit pour décrire les propriétés d'une phase homogène, ou pour prévoir les transitions de phases même si sur ce dernier point les résultats sont encore loin de la réalité.

§ 15 - DIFFERENCIATION FONCTIONNELLE, HNC-II, PY-II

Il s'agit d'une voie différente due à PERCUS (1962) pour obtenir les approximations que nous venons de citer. Elle consiste à appliquer la méthode mathématique dite de "différenciation fonctionnelle" au problème des propriétés d'un groupe de molécules. La base de cette théorie est l'étude de la fonction de distribution d'ordre h , $n^{(h)}$, en présence d'un potentiel extérieur $\psi(r)$ qui est choisi comme étant le potentiel dû à une molécule supplémentaire ajoutée au système. Ainsi la fonction de distribution $^1) n^{(h)}$ en présence de $\psi(r)$ sera proportionnelle à la fonction de distribution $n^{(h+1)}$ en son absence. Cela revient à dire qu'il est possible de choisir une fonction f de la fonction de distribution et de $\psi(r)$ qui se développe en série de Taylor par rapport à $n^{(1)}(r, \psi) - n^{(1)}(r)$ autour de $\psi = 0$, $n^{(1)}(r, \psi)$ et $n^{(1)}(r)$ sont les distributions d'ordre un en présence et en l'absence de $\psi(r)$. En se limitant au premier ordre de ce développement et par un choix convenable de la fonction f , on obtient les équations de BGY, HNC et PY. Le prolongement le plus intéressant de cette méthode a été développé par VERLET (1964-5). Il a ajouté le terme quadratique de la série de Taylor et a obtenu ainsi deux nouvelles équations pour HNC et PY qu'il a nommées HNC-II et PY-II. Les résultats de ces nouvelles approximations, donnés surtout au voisinage de la température critique (VERLET (1967)), correspondent à une nette amélioration par

1) prise dans l'ensemble grand canonique.

rapport à HNC et PY en particulier, avec PY-II, dans la prévision du point critique.

§ 16 - EQUATIONS D'ETAT DEDUITES DES THEORIES PRECEDENTES

a) Equations consistantes :

Le manque de consistance des approximations précédentes a suggéré à ROWLINSON (1965-a) et à LADO (1967) une méthode itérative pour obtenir des équations consistantes. Ils écrivent la fonction de corrélation directe $c(r)$ sous la forme

$$c(r) = f(r) y(r) + \Phi(n,T) [y(r) - 1 - \text{Log } y(r)]$$

où $\Phi(n,T)$ est une fonction dépendant de la densité et de la température et qui varie entre 0 et 1 (à $\Phi = 0$ correspond PY et à $\Phi = 1$ correspond HNC). Ils intègrent ensuite, pour le potentiel de sphères rigides, en ajustant le paramètre de manière à obtenir les mêmes valeurs pour $\langle c \rangle$ et $\langle p \rangle$. Les coefficients du viriel qu'ils ont ainsi obtenus sont très proches de ceux du développement de Mayer. Plus récemment WATTS et HENDERSON (1969) ont proposé une relation du même type qui permet d'obtenir une équation très satisfaisante pour les sphères rigides; ils ont évité une nouvelle équation intégrale en utilisant les équations de PY pour les sphères rigides. STELL (1969) a généralisé ces équations consistantes.

b) Equations de Rowlinson pour les hautes températures

C'est une solution de l'équation de PY avec le potentiel de Lennard-Jones. ROWLINSON (1964-b) a repris les approximations qu'il avait utilisées pour évaluer les limites à hautes températures des troisièmes et quatrièmes coefficients du viriel pour le potentiel de Lennard-Jones, ROWLINSON (1963-a et b). Il les a étendues à de plus basses températures et utilisées pour toutes les intégrales de constellations qui sont prises en considération dans la théorie de PY. Ces intégrales deviennent alors comparables à celles obtenues avec un potentiel de sphères rigides et conduisent comme dans ce cas à des

expressions rationnelles pour les coefficients du viriel. On obtient ainsi

$$\frac{P V}{kT} = \frac{1 + \xi + \xi^2}{(1 - \xi)^3} \quad \text{avec} \quad \xi = \frac{b_m}{4 V} X^{3/n} \left[1 + \frac{1}{n} F(X) \right]^3$$

$X = \frac{\varepsilon}{kT}$, n paramètre du potentiel de L.J, $F(X)$ fonction tabulée par l'auteur et $b_m = 2^{6/n} b_0$, ($b_0 = \frac{2}{3} \pi N \sigma^3$).

Cette équation est valable pour des températures réduites supérieures à 12.

CHAPITRE V

THEORIES DE PERTURBATIONS

Pour l'application des théories précédentes, le choix du potentiel de paires conduit généralement à une double ambiguïté :

- ou bien le potentiel est très schématique et assez loin de la réalité, il permet alors des calculs suffisamment avancés mais avec des résultats pratiquement inutilisables.

- ou bien le potentiel est plus conforme au potentiel réel mais alors les calculs sont d'une telle difficulté que les résultats sont fragmentaires et approchés. Un certain nombre de tentatives ont été faites pour améliorer cette situation. Leur méthode consiste à utiliser comme base la théorie suffisamment avancée et exacte d'un modèle de potentiel simple (le plus souvent celui des sphères rigides), pour la perturber partiellement par un potentiel plus réaliste. Pour ce dernier, les calculs peuvent être relativement approximatifs puisqu'ils n'interviennent que partiellement dans le résultat final.

§ I7 - EQUATION D'ETAT DE ZWANZIG (1954) POUR LES HAUTES TEMPERATURES

Cet auteur en s'appuyant sur le fait qu'à hautes températures les forces répulsives sont prédominantes, a proposé de considérer les forces attractives comme une perturbation des forces de répulsion. Pour les forces répulsives, il a choisi le potentiel de sphères rigides et pour la perturbation, la partie attractive d'un potentiel de Lennard-Jones. Le diamètre des sphères rigides σ est considéré comme paramètre ajustable, les paramètres du potentiel de Lennard-Jones (a ¹⁾ et ϵ) sont ceux qui sont déterminés par l'expérience (p. ex. par le deuxième coefficient du viriel). L'énergie potentielle

¹⁾ cette notation est celle utilisée par Zwanzig, nous ne la considérons valable que pour ce § puisque nous utilisons ailleurs le symbole σ .

du système étant ainsi décomposée en deux parties

$$\bar{\Phi}_N = \bar{\Phi}_N^{(2)} + \bar{\Phi}_N^{(1)}$$

l'énergie libre comprend elle même deux parties. Zwanzig développe la partie correspondant à la perturbation en série de puissance de la température. En prenant pour la valeur moyenne de l'énergie libre de l'ensemble, la valeur de l'énergie libre du système non perturbé il obtient des termes où figurent les fonctions de distribution $g(r)$ de l'ensemble non perturbé. En se limitant au premier terme et en dérivant l'ensemble de l'énergie libre par rapport au volume, il obtient une équation d'état ayant la forme :

$$\frac{PV}{RT} = \frac{P_0}{T^*} \frac{V^*}{V^*} + \frac{a_1^*}{T^*} \left(\frac{V^*}{V^*} \right) + O\left(\frac{1}{T^*}\right)^2$$

avec

$$V^* = \frac{V}{Na^3 c^3}$$

$$T^* = \frac{k}{\epsilon} T$$

$$P^* = P (a^3 c^3 / \epsilon)$$

$\frac{P^* V^*}{T}$ est l'équation d'état des sphères rigides (système non perturbé) calculée par KIRKWOOD, MAUN et ALDER (1950). Les valeurs de a_1 qu'il propose ont été calculées à l'aide de la fonction de distribution de paires de l'équation de BGY-K pour les sphères rigides.

§ 18 - EXTENSIONS DE LA THEORIE DE ZWANZIG

SMITH & ALDER (1959) ont évalué le domaine de convergence d'un tel calcul de perturbation arrêté au premier ordre. Ils ont trouvé qu'il pouvait s'étendre jusqu'aux densités élevées (densités de liquide) pour des températures réduites aussi basses que 2.

Plus récemment BARKER & HENDERSON (1967) et LEVESQUE & VERLET (1969) en étendant au deuxième ordre ce type de perturbation, ont obtenu des résultats satisfaisants à basses températures dans le domaine des densités liquides. Ils ont choisi soit le potentiel de Herzfeld soit le potentiel de Lennard-Jones comme partie attractive perturbant le potentiel de sphères rigides. En outre ils ont utilisé la distribution radiale de paires $g(r)$ donnée par l'approximation de PY.

C'est également à partir de cette fonction de distribution de paires que donne la théorie de PY, que FRISCH & Coll. (1966) ont repris l'équation de Zwanzig pour les hautes températures.

CHAPITRE VI

CALCULS EXACTS

Un exposé même succinct des développements théoriques actuels relatif à l'équation d'état serait très incomplet si l'on ne mentionnait pas "les calculs exacts" ou "expériences machine". Il s'agit de détermination par le seul calcul de grandeurs macroscopiques (pression, fonctions thermodynamiques ...) qui résultent du comportement d'un ensemble de molécules idéales lorsqu'on impose à ces molécules un des modèles d'interaction de paires évoqués au § 4. On peut distinguer deux grands types de calculs exacts : la méthode statistique de Monte Carlo et la dynamique moléculaire.

1°) La statistique de Monte Carlo consiste à calculer directement les intégrales des moyennes d'ensembles par un processus de chaînes de Markoff. Un inconvénient de cette méthode est qu'elle ne donne pas d'information sur l'influence du temps dans le système. Elle a été appliquée aux propriétés d'état par WOOD et PARKER (1957)

2°) La dynamique moléculaire consiste, elle, à calculer les solutions simultanées des équations du mouvement d'un système de particules agissant entr'elles avec un potentiel de paires donné. ALDER et WAINWRIGHT (1960) ont appliqué cette méthode à des assemblées de sphères rigides et à des assemblées de sphères rigides entourées d'un puits carré. VERLET (1967-8) a étendu ce type d'expérience machine à un système de particules agissant suivant un potentiel de Lennard-Jones.

Dans l'un et l'autre cas le nombre des molécules des

... systèmes étudiés est limité (de quelques dizaines à un millier suivant les cas) par les possibilités des ordinateurs, rapidité des calculs et capacité des mémoires. Cela n'introduit pas cependant d'erreurs trop importantes comme le prouve l'utilisation de conditions aux limites périodiques qui permettent d'évaluer l'influence du nombre de particules sur les propriétés calculées. En revanche les zones correspondantes à des corrélations à grandes distances comme le point critique sont plus sensibles à l'influence des conditions aux limites (LEVESQUE & Coll. (1969)).

Les résultats de ces calculs exacts sont particulièrement riches quant à leurs conséquences.

- Ils permettent le "test" direct des théories d'approximation de l'équation d'état puisqu'ils éliminent l'ambiguïté liée au potentiel lors des comparaisons à l'expérience. C'est à ce type de calcul qu'ont été confrontées les théories de la fonction de distribution de paires et de la fonction de corrélation totale par la plupart des auteurs cités aux chapitres III et IV.

- Comparés directement à l'expérience ces calculs deviennent la meilleure approche directe des potentiels intermoléculaires surtout dans les domaines de hautes densités. LEVESQUE & coll. (1969) ont récemment abordé ce type d'étude pour la zone critique de l'argon et le potentiel de Lennard-Jones.

Ces calculs exacts pourront d'ailleurs devenir des théories de l'équation d'état à part entière lorsque le perfectionnement des ordinateurs les amélioreront encore. Deux points sont pour cela essentiels : (i) l'augmentation du nombre de particules traitées afin d'éliminer toute ambiguïté sur les conditions aux limites, (ii) la diminution des temps de calculs pour des raisons pratiques de facilité d'utilisation.

Cette énumération montre que malgré leurs progrès et leurs nombreux développements, aucune théorie ni ensemble de théories n'est vraiment susceptible de fournir une équation d'état suffisamment générale. Le plus souvent, elles sont même insuffisantes pour décrire de manière acceptable l'état des gaz sur l'ensemble des domaines, pourtant restreints, où ils sont expérimentalement connus. Ceci bien sûr hypothèque lourdement la confiance qu'on pourrait leur accorder en dehors des zones expérimentalement explorées. En outre, il va de soi que cette incertitude n'est pas compatible avec la précision exigée pour des données aussi fondamentales que les paramètres d'état. C'est sur eux que reposent - est-il nécessaire de le rappeler ? - beaucoup de développements de thermodynamique, de mécanique des fluides, de physique,¹⁾ et de beaucoup d'applications²⁾... Il n'y a donc d'autres recours que l'expérience, c'est à dire que des mesures nombreuses et précises dans des domaines aussi larges que possible.

C'est dans l'ensemble d'un tel contexte que nous avons choisi un domaine expérimental où les données manquent gravement : celui des densités élevées et de la très large étendue de températures allant de la température ambiante à la zone des hautes températures.

1) pour tout phénomène où la densité entre en jeu

2) machines thermiques, génie chimique etc ...

Deuxième partie :

DISPOSITIF EXPERIMENTAL - OBTENTION DES RESULTATS

CHAPITRE VII

DIVERSES METHODES DE MESURES POSSIBLES

CHOIX DE NOTRE METHODE

§ 19 - METHODES DE MESURES.

Nous n'exposerons pas le détail des méthodes expérimentales couramment utilisées pour la détermination des paramètres d'états des gaz, des revues en ayant été faites par SAUREL (1957), LEVELT (1965) et TSIKLIS (1968). Nous rappellerons seulement qu'elles peuvent se classer en trois groupes principaux :

- mesures à température constante,
- mesures à pression constante,
- mesures à volume constant.

1°) Les méthodes de mesure à température constante consistent à comprimer une quantité connue de gaz dont la température est maintenue à une valeur fixe par un thermostat; cela est réalisé par une variation mesurable du volume occupé par le gaz. On détermine ainsi directement l'isotherme P.V. du gaz; Amagat, Kamerlingh-Onnes, Michels, Bridgmann ont particulièrement illustré cette méthode. Récemment BABB (1969) et BURNHAM (1969) l'ont utilisée avec un dispositif volumétrique à soufflet qui présente l'avantage d'une lecture continue des variations de volume et de l'élimination du liquide compresseur. En effet même le mercure présente de nombreux inconvénients, en particulier sa solubilité dans le gaz qu'il comprime.

2°) Dans le cas des mesures à pression constante, on fait

varier la température du gaz en expérience en conservant sa pression soit par une modification de son volume soit par une modification de sa masse. On détermine alors les isobares T.V. du gaz. Cette méthode, moins usitée a été utilisée principalement par BASSET (1954) et LUFT (1957).

3°) Enfin la méthode à volume constant correspond à une mesure de la température et de la pression d'une quantité déterminée de gaz qui, par un réglage de la pression est maintenue dans un volume fixe lorsqu'on en fait varier la température; ce sont les isochores P.,T., que l'on détermine ainsi directement. Aux dispositifs décrits pour cette méthode dans les revues citées précédemment, ajoutons les appareillages utilisés par VUKALOVICH (1968) jusqu'à des températures de 600°C et une pression de 600 bars, celui de JUZA (1965) pour un domaine s'étendant jusqu'à 4 000 bars et 475°C, ainsi que celui de TSIKLIS (1967) pour 400°C et 10 000 bars.

§ 20 - CHOIX DE NOTRE METHODE.

Le principe de mesures à volume constant apparaît le plus adapté aux températures et pressions élevées en raison des grandes difficultés que l'on rencontrerait avec les autres méthodes pour la réalisation d'un dispositif capable de déterminer avec précision une variation de volume dans de telles conditions. Aussi, il a été retenu par SAUREL (1958) pour la première installation de mesures de P.V.T. du Laboratoire des Hautes Pressions et nous l'avons conservé pour notre appareillage.

En plus du choix de la méthode de mesures le choix de la technique de chauffage du gaz étudié est particulièrement important. Le chauffage peut se faire selon deux procédés : soit le chauffage de l'enceinte haute pression elle-même, ou chauffage externe, soit le chauffage à l'intérieur de l'enceinte d'une petite ampoule contenant le gaz en expérience, ou chauffage interne.

1°) Chauffage externe :

Cette méthode présente des avantages importants en ce qui

concerne la détermination de la température du gaz étudié. D'abord l'uniformité et la stabilité de la température peuvent être assurées avec une grande précision puisque le four utilisé n'est soumis à aucun des impératifs dûs à la haute pression. De plus la masse métallique de l'enceinte aide à la bonne répartition par sa grande conductibilité thermique et à la stabilité par son inertie. Ensuite les dispositifs de mesure les plus précis tels que les thermomètres à résistance ou les couples thermoélectriques peuvent être aussi nombreux qu'on le désire et ne subissent aucun effet dû à la pression.

Cette méthode est malheureusement limitée lorsque la température et la pression sont élevées en raison de la diminution de la résistance mécanique de l'enceinte. C'est ainsi que les alliages dont les performances sont les meilleures¹⁾ permettent d'atteindre 800 à 1 000°C pour 4 000 bars avec une durée de vie de l'enceinte très limitée (BOURASSA (1968)).

Une autre difficulté peut apparaître lorsqu'on utilise pour les mesures le volume même de l'enceinte haute pression. En effet, on ne connaît pas avec beaucoup de précision l'effet conjugué de la pression et de la température sur le volume d'un réservoir dont les parois subissent une forte pression intérieure. TSIKLIS et POLYAKOV (1967) ont proposé une solution qui consiste à ne faire intervenir que le volume d'un cylindre d'acier entièrement soumis à la pression; cela de la manière suivante (fig. 2) : ils effectuent avec un dispositif à détente une première mesure de la quantité de gaz contenue dans le volume V de l'enceinte pour des conditions déterminées de température et de pression. Ils effectuent ensuite une seconde mesure dans les mêmes conditions après avoir placé à l'intérieur de l'enceinte un noyau de volume calibré v . Ils connaissent alors par différence la quantité de gaz correspondante au volume v du noyau métallique pour lequel les corrections de déformation sont mieux connues que dans le cas de l'enceinte elle-même. Ces auteurs ont

1) alliage au molybdène T.Z.M., Climax Molybdenum (Etats-Unis).

ainsi déterminé les P,V,T de l'azote jusqu'à 400°C et 10 000 bars, nous reviendrons sur leurs résultats pour les comparer à nos propres mesures dans le domaine qui nous est commun.

2°) Chauffage interne :

Cette technique évite la limitation en température et pression du chauffage externe car, avec un bon isolement thermique du four et un refroidissement forcé des parois de l'enceinte, celle-ci reste à une température voisine de la température ambiante. D'autre part, les corrections des effets de pression et de température sur le volume de mesure sont dans ce cas simplifiées puisque le réservoir contenant le gaz étudié est entièrement sous pression, donc seulement soumis à des contraintes hydrostatiques. En revanche, les difficultés d'un tel dispositif sont nombreuses. En premier lieu le chauffage dans un gaz très comprimé est difficile et exige comme nous le verrons de nombreuses précautions. Ensuite la détermination de la température est délicate en raison des difficultés rencontrées, que ce soit pour en assurer la stabilité et une bonne répartition ou pour sa mesure elle-même en raison des effets mal connus de la pression sur les dispositifs de mesure (couples thermoélectriques ou thermomètre à résistance). Malgré ces difficultés nous avons comme SAUREL (1958) et LECOCQ (1959) utilisé cette méthode pour le domaine très étendu en température et pression qu'elle permet d'étudier.

CHAPITRE VIII

DESCRIPTION DE NOTRE APPAREILLAGE

§ 21 - PRINCIPE.

Le principe dit "à volume constant et chauffage interne" consiste donc à mesurer, à différentes températures, la pression d'une quantité de gaz déterminée, enfermée dans une ampoule en matière réfractaire dite "piézomètre" ¹⁾ logée dans un four. L'ensemble est placé à l'intérieur de l'enceinte haute pression, le volume du gaz dans le piézomètre étant maintenu constant par le dispositif suivant (fig. 3) : le four et l'enceinte étant verticaux, le piézomètre est prolongé par un tube capillaire qui plonge dans une cuvette à mercure mobile dont le mouvement vertical est commandé par une bobine électromagnétique. La cuve et la plus grande partie du capillaire sont hors du four, aussi leur température est la température ambiante quelle que soit celle du four (ce qui est contrôlé par un couple thermoélectrique). Dans la position dite de "remplissage" la cuvette est abaissée de manière à libérer l'extrémité du capillaire, l'intérieur du piézomètre est alors en communication avec le gaz de l'enceinte. Dans la position dite de "mesure", la cuvette est relevée et son mercure isole le gaz du piézomètre de celui de l'enceinte. Une légère surpression dans cette dernière permet d'élever le

1) ce nom utilisé par Amagat est en toute rigueur impropre ici, nous l'utiliserons cependant pour sa concision devant l'expression réservoir de mesure.

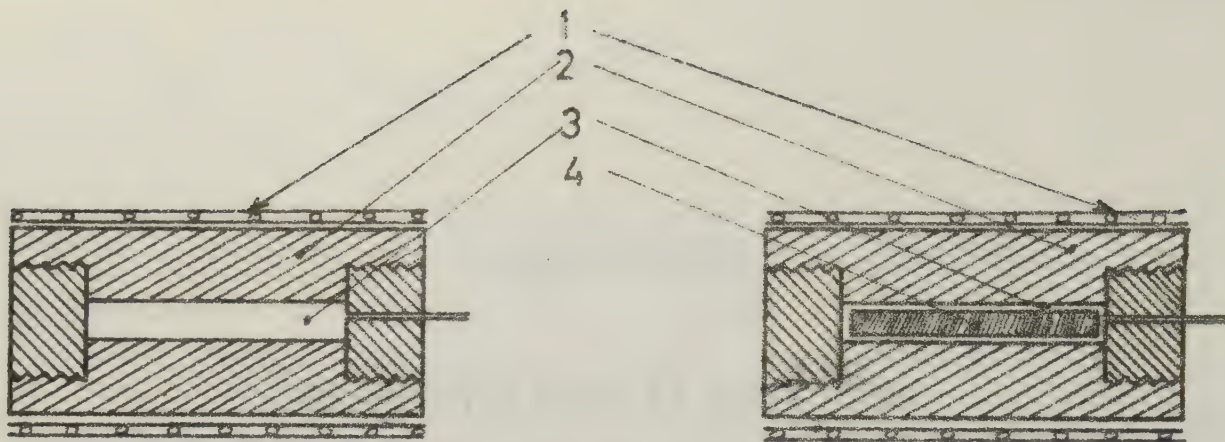


FIGURE 2: - 1, enroulement chauffant - 2, enceinte haute pression -
- 3, volume occupé par le gaz étudié - 4, noyau métallique.

remplissage

mesure

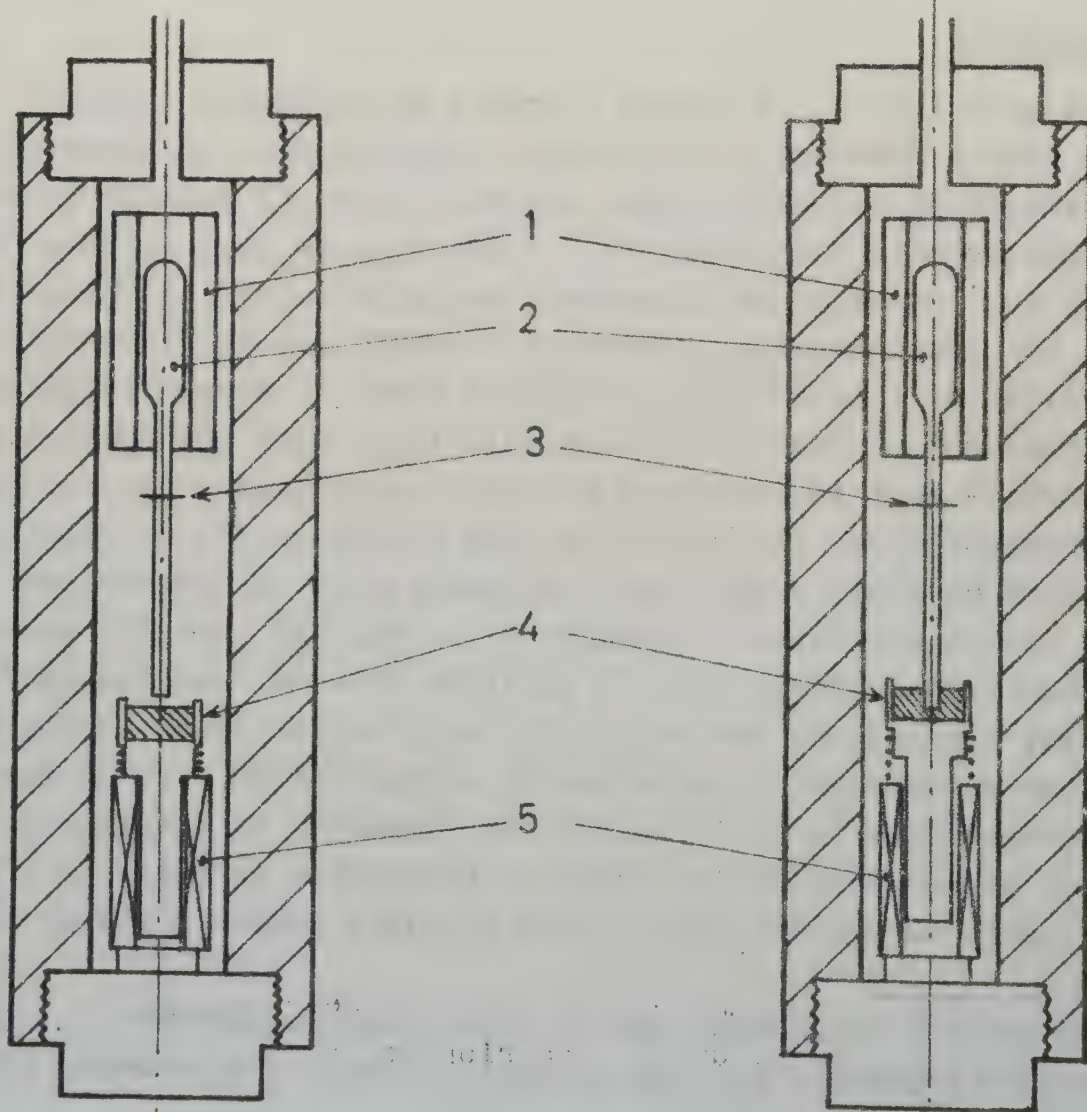


FIGURE 3: - 1, four - 2, piézomètre - 3, niveau de repérage - 4, cuve

mercure dans le capillaire du piézomètre jusqu'à une zone de repérage électrique. Au cours des cycles de mesure où l'on fait varier la température du piézomètre à l'aide du four, le niveau de cette colonne de mercure est maintenu constant en agissant sur la pression du gaz de l'enceinte (remplissage ou fuite).

Par ce procédé il est évidemment impossible de connaître directement la masse de gaz enfermée dans le piézomètre, donc d'en connaître la densité. Elle est déterminée d'une manière relative en effectuant au début et à la fin de chaque cycle d'étude une mesure dans la zone des températures et des pressions pour lesquelles existent des données expérimentales précisées.

D'après ce que nous venons de voir l'ensemble de notre appareillage se divise logiquement en trois parties :

- un dispositif de compression du gaz,
- un dispositif de chauffage et de mesure des températures,
- un dispositif de mesure de la pression.

§ 22 - COMPRESSION DU GAZ (Schéma fig. 4)

1°) Compresseurs, enceinte : Le gaz fourni par une bouteille commerciale est comprimé à 1 000 bars par un compresseur à membrane¹⁾ (I). Sa pression est ensuite élevée jusqu'à la valeur désirée par le multiplicateur²⁾ (III) (Newhall (1957)). Le jeu des robinets permet de remplir de ce gaz comprimé les divers éléments de l'installation. Les volumes relativement importants des diverses enceintes (entre 500 et 1 000 cm³) rendent nécessaire un grand nombre de manoeuvres de compression avec le multiplicateur, ce qui explique la nécessité de la réserve basse pression (II) dans laquelle est prélevé du gaz à 1 000 bars. Après fermeture du robinet d'admission R₁, la distribution à la partie haute pression de l'installation est faite par

1) construit par Corblin, (France).

2) construit par Harwood Eng., (Etats-Unis).

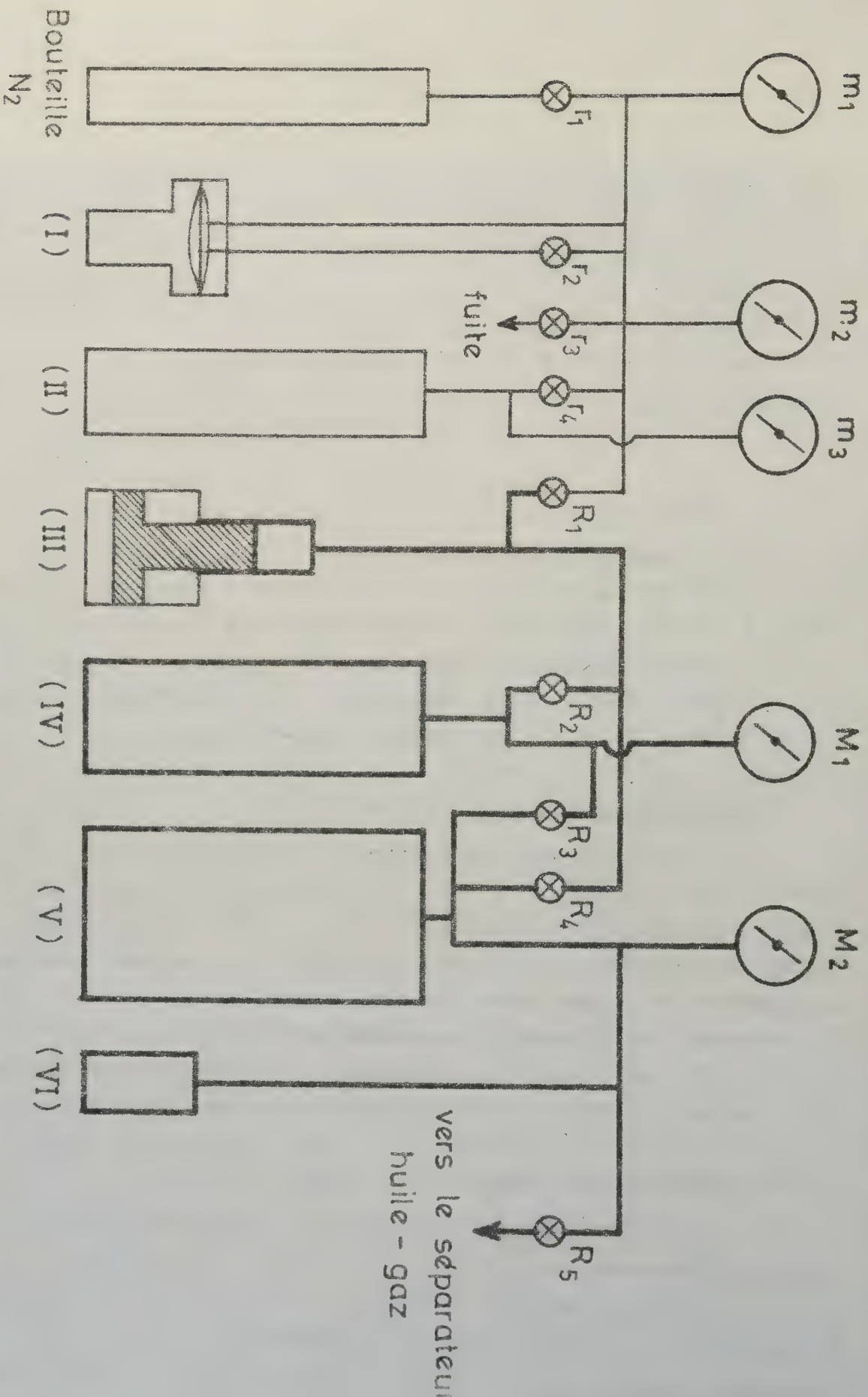


FIGURE 4 : - (I), compresseur à membrane - (II) réserve basse pression - (III), multi-plugateur - (IV), réserve haute pression - (V), enceinte de mesure - (VI), jauge à fil de manganine

l'intermédiaire des robinets R_2 ou R_4 ¹⁾. Les manomètres m_1 m_2 m_3 et M_1 M_2 sont destinés au contrôle de la pression dans les différentes parties de l'installation, la mesure elle-même se faisant à la balance de pression.

Une jauge de pression à fil de manganine (VI) en relation directe avec l'enceinte de mesure est utilisée comme détecteur sensible des variations de pression; ceci est utile en cours de manipulation pour le réglage précis des robinets (introduction ou fuite du gaz compresseur pour le maintien du niveau de mercure pendant un chauffage ou un refroidissement), ainsi qu'au moment des mesures d'équilibre pour vérifier la stabilité de la pression. Cette jauge est alimentée en courant continu et est équilibrée par un pont de Wheastone²⁾, la détection de l'équilibre est faite par un amplificateur continu à gain élevé³⁾ qui permet d'apprécier aisément une variation de pression de 0,1bar à 5 000 bars.

L'enceinte de mesure V est un tube en acier à paroi épaisse placé en position verticale (diamètre intérieur utile 55 mm sur une longueur de 700 mm). Elle est fermée à chaque extrémité par des bouchons, dont les joints en téflon, maintenus par des bagues de cuivre anti-extrusion, sont comprimés par des presse-joints auto-serreurs du type dit "à aire non supportée". Le bouchon supérieur ne comporte que l'arrivée de gaz alors que le bouchon inférieur supporte tout le dispositif de mesure : four, piézomètre, cuve à mercure ect ... En raison de son poids et de la fragilité de l'appareillage interne, l'ensemble est introduit dans la bombe par un dispositif à vérins. C'est également sur ce bouchon inférieur que sont

1) ces robinets à pointeau "auto-équilibré" ont été construits au laboratoire sur les plans de R. Epain; ils ont la propriété intéressante de fonctionner à volume constant ce qui est un grand avantage pour les liquides comprimés et tout particulièrement pour les mesures à la balance.

2) type B9R construit par A.O.I.P. (France).

3) type 9834 construit par Leeds et Nortrup (Etats-Unis).

aménagés les divers passages de courant nécessaires au chauffage, au repérage et aux mesures des températures; ces passages sont d'un type classique : forme conique ¹⁾ avec chemise isolante en "araldite".

2°) Piézomètre, dispositif de repérage du mercure : le piézomètre est une ampoule de 3 cm³ environ (diamètre 10 mm longueur 5 à 6 cm) prolongée par un tube capillaire de 250 mm environ dont le diamètre est, suivant les cas, compris entre 0,2 et 0,4 mm. Ces piézomètres étaient en silice fondue, pour des températures allant jusqu'à 800°C, en platine au dessus; ajoutons à ce propos qu'après plusieurs essais ²⁾ peu satisfaisants (fuite ou bouchage au niveau du raccordement ampoule capillaire), nous avons été amené à abandonner l'utilisation de piézomètre en alumine frittée.

Le four maintient le piézomètre en position verticale et permet ainsi à son capillaire de plonger dans la cuvette à mercure mobile lorsqu'elle est dans sa position haute. Le repérage du mercure dans le capillaire est de deux types :

- à capacité pour les piézomètres en quartz,
- à résistance pour les piézomètres métalliques.

a) Le premier de ces dispositifs a pour principe (fig. 5) la mesure de la capacité d'un condensateur cylindrique variable dont l'armature mobile est la colonne de mercure et l'armature fixe, un dépôt métallique sur l'extérieur du capillaire. La linéarité d'une telle variation de capacité permet d'apprécier avec précision la position du mercure dans le capillaire.

Pour éviter les effets des perturbations dues à la pression, en particulier la variation de la capacité des passages de courant et

1) ces types de passages de courant souvent attribués à Bridgman sont en fait dus à Amagat qui les a utilisés le premier avec des chemises isolantes en ivoire.

2) effectués spécialement par le NPL (Angleterre) et la Société Degussa (Allemagne).

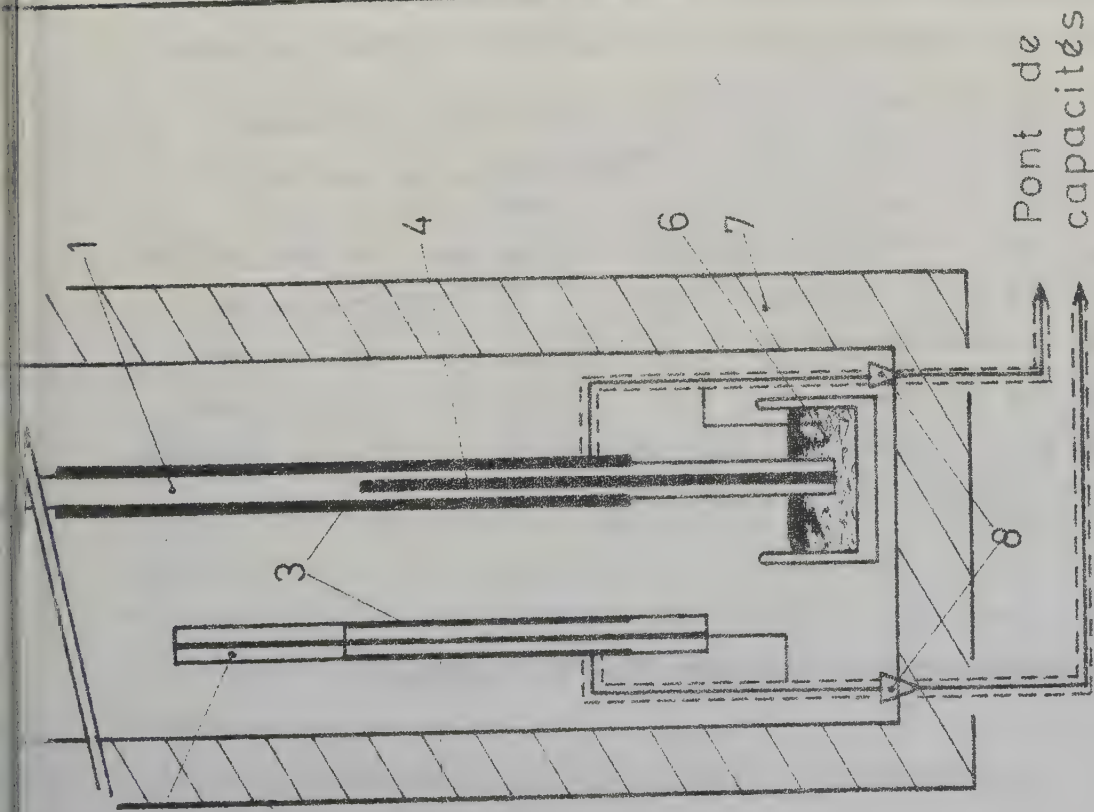


FIGURE 5 : - 1, capillaire du piézomètre
 - 2, capillaire de compensation
 - 3, dépôt métallique
 - 4, 5, colonnes de mercure
 - 6, mercure de la cuve
 - 7, enceinte de mesures
 - 8, passages de courant

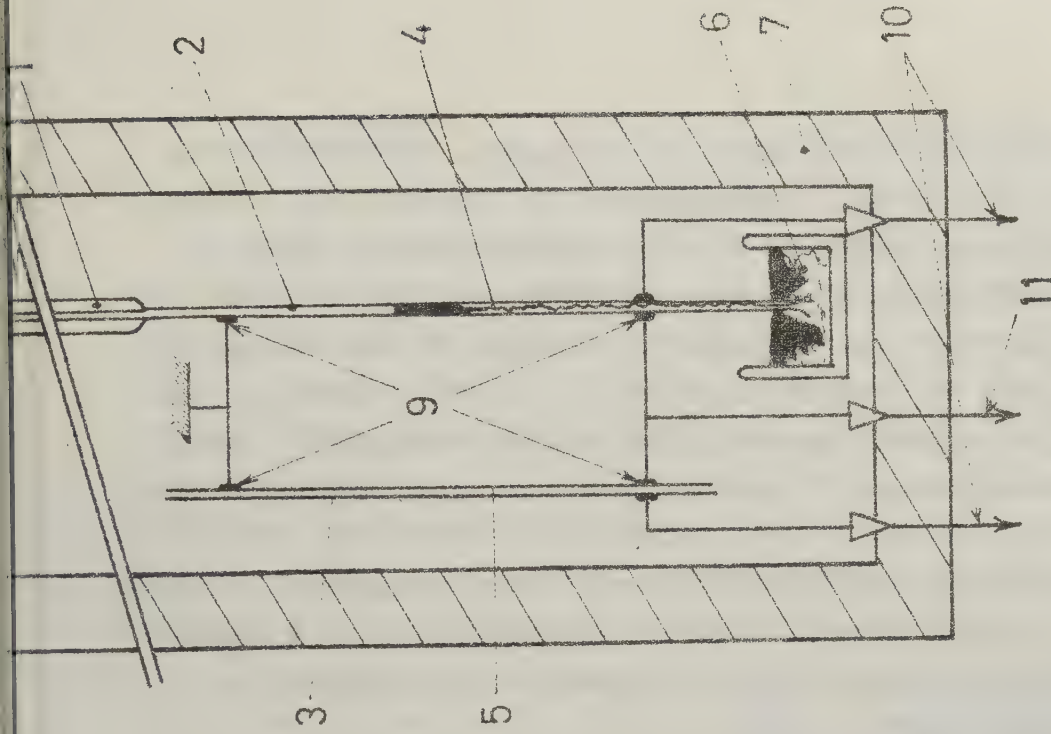


FIGURE 6 : - 1, tube capillaire du piézomètre
 - 2, 3, tubes à paroi mince -
 - 4, 5, colonnes de mercure - 6, mercure
 de la cuve - 7, enceinte de mesures -
 8, passages de courant - 9, soudures
 entre lesquelles se trouve la zone
 de repérage - 10, 11, liaisons avec l'appareil
 de mesures (10, fils de tension, 11, fil de courant).

des circuits internes à l'enceinte avec la pression, il a été nécessaire d'introduire un circuit de compensation. Ce circuit est constitué par un tube capillaire identique à celui du piézomètre avec à l'extérieur le même dépôt métallique et à l'intérieur une colonne de mercure. Il comprend en outre un passage de courant et des câbles de liaison semblables à ceux du premier circuit. L'un et l'autre de ces circuits sont reliés aux deux branches d'un pont de capacité¹⁾ dont le déséquilibre est ainsi proportionnel à la position du mercure dans le capillaire.

Le niveau considéré comme niveau d'équilibre du mercure, c'est à dire déterminant le volume fixe du gaz en expérience, a été choisi au milieu de la zone de repérage (qui correspond à la longueur du dépôt métallique soit 100 mm).

Si ce procédé de repérage exige plus de précautions que celui utilisé par SAUREL (1958) et LECOQ (1959) il permet de suivre les variations du niveau de mercure sur une plus grande longueur du capillaire, donc d'augmenter les écarts admissibles au cours des réglages, ce qui rend les manipulations plus aisées et plus rapides.

b) Le repérage du mercure dans le capillaire métallique consiste à mesurer la différence entre la résistance électrique du capillaire vide et celle du capillaire plein. Comme pour le cas précédent, le montage est différentiel afin d'éliminer les variations dues à la température et à la pression (fig. 6). La différence de tension entre la résistance témoin et la résistance du capillaire (plus ou moins rempli de mercure), qui sont toutes les deux parcourues par le même courant, correspond directement au niveau du mercure puisque résistance et tension sont liées linéairement.

1) construit au Laboratoire par B. Galpérin et L. Lecoënt.

§ 23 - CHAUFFAGE.

1°) Le four :

Dans un gaz comprimé, non seulement la conductibilité thermique du gaz augmente, mais surtout prennent naissance d'importants courants de convection naturelle qui, en raison de la densité élevée du gaz, transportent de grandes quantités de chaleur. Plusieurs essais avec des isolants classiques : tubes en oxydes réfractaires, ciments, laines etc ... nous ayant donné des résultats relativement médiocres (puissances dépensées trop élevées), nous avons réalisé¹⁾ un type d'isolement différent (MALBRUNOT & Coll (1969)) qui a de beaucoup amélioré les performances de nos fours.

Cet isolement inspiré de celui décrit par STEPANOV (1961) est constitué par de la feuille métallique très mince enroulée en spirale; un très faible espace entre les couches successives est assuré grâce à de petits bossages obtenus par emboutissage de la feuille métallique. Ainsi, les couches de gaz dont l'épaisseur est suffisamment faible (environ 0,1 mm) pour éviter toute convection entre les spires, constituent un très bon isolant puisque à pression et température élevées la conductibilité thermique de la majorité des gaz reste inférieure à celle des meilleurs isolants réfractaires. A cela s'ajoute le nombre très important d'écrans de radiation que constituent les couches successives de métal.

L'élément chauffant de nos fours est un enroulement de fil ou de ruban de platine rhodié sur un tube support en alumine; plus exactement trois bobinages séparés, qui commandés par des alimentations distinctes, permettent une compensation plus aisée des pertes thermiques des extrémités du four, afin d'assurer la meilleure uniformité de température possible le long du piézomètre. La mauvaise répartition de la température à l'intérieur d'un four cylindrique est en effet la conséquence de ce qu'aucune énergie calorifique n'est émise par les surfaces, dont le plan est perpendiculaire

1) en collaboration avec Messieurs P. Meunier et D. Vidal.

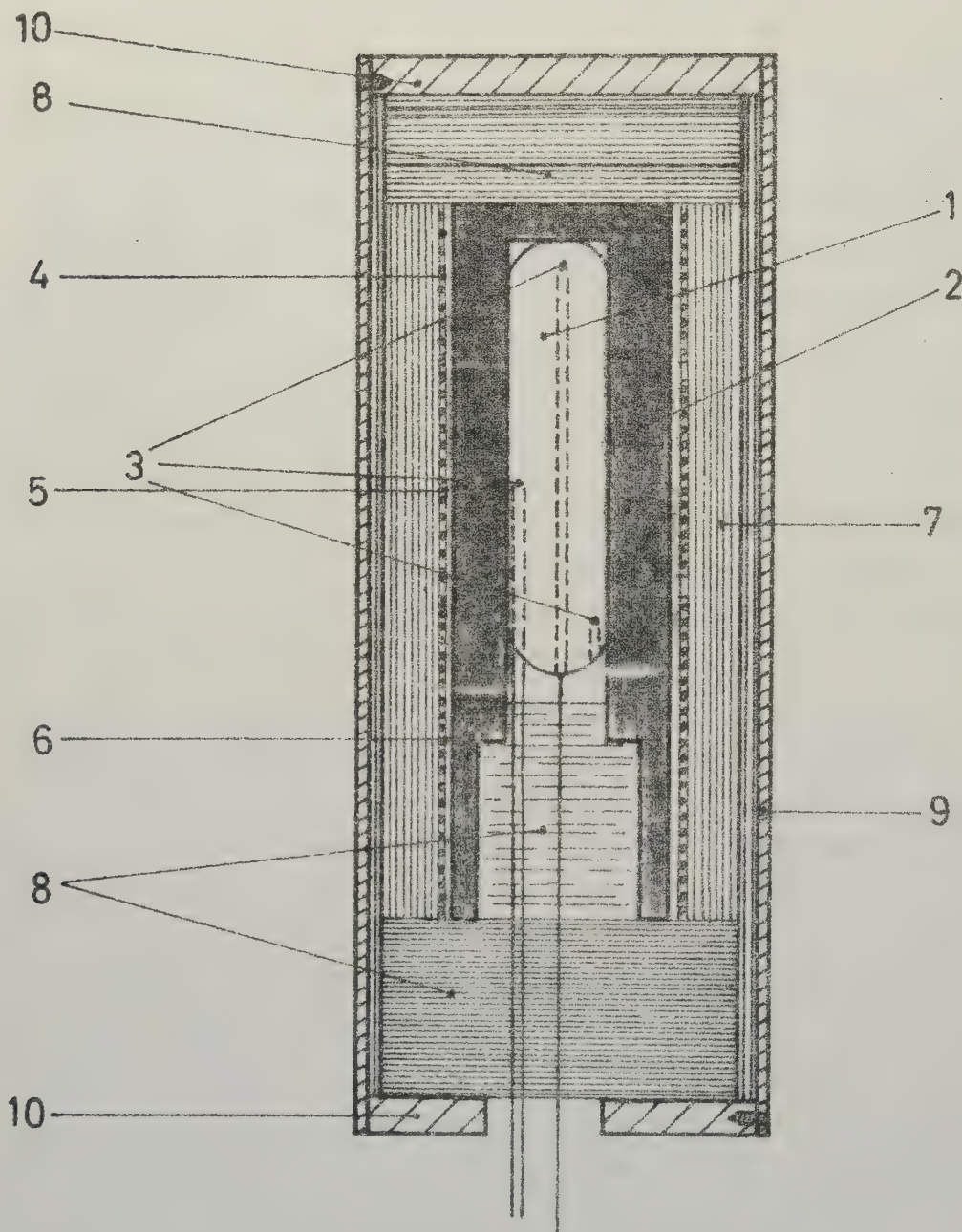


FIGURE 7: - 1, piézomètre - 2, bloc métallique (nickel ou molybdène)
 - 3, couples thermoélectriques - 4, 5, 6, enroulements chauffants - 7, feuilles métalliques enroulées - 8, disques métalliques - 9, tube support - 10, bouchons métalliques.

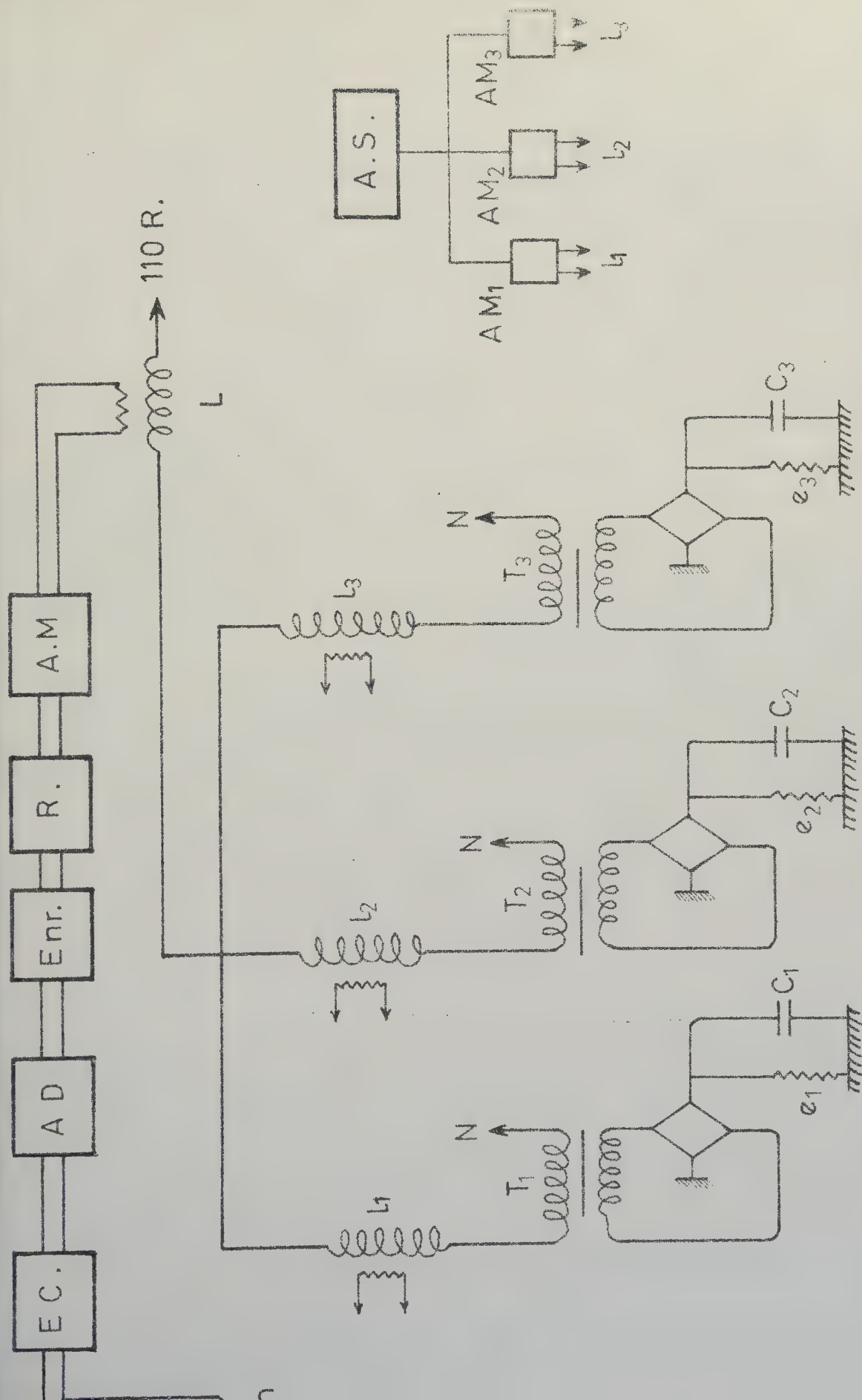


FIGURE 8 - Th, thermocouple- EC, emetteur de consigne- AD, amplificateur différentiel-Enr, enregistreur- R, régulateur électronique- AM, amplificateur magnétique- 110R, secteur 110 V réglé- L, L₁, L₂, L₃, selfs à saturation variable- T₁, T₂, T₃, transformateurs d'isolement - N, neutre- e₁, e₂, e₃, enroulements du four- AS, alimentation stabilisée.

à l'axe du four. C'est également pour cette même raison que la compensation utilisée, exige une dépense de puissance relativement importante puisque les directions d'émission sont perpendiculaires à la direction des pertes thermiques. Des bouchons chauffants suivant cette direction seraient évidemment préférables mais ils sont difficiles à réaliser en raison des impératifs de la cellule de mesure (couples thermoélectriques, capillaire du piézomètre).

La longueur totale du four a évidemment une incidence sur la répartition interne de la température, elle est cependant assez limitée et généralement une longueur supérieure à trois fois celle de la zone uniforme recherchée est sans effet supplémentaire. Le bon isolement des extrémités du four et surtout de celles de la cellule est en revanche plus important, à cet effet l'isolant à feuilles métalliques sous la forme d'un empilage de disques (percés si nécessaire) est particulièrement adapté.

Le diamètre intérieur du four est choisi de manière à pouvoir loger un support métallique (pour le piézomètre et les couples thermoélectriques), qui soit le plus épais possible afin que cette masse métallique aide à l'uniformisation de la température le long du piézomètre.

La fig. 7 schématise cet ensemble four-cellule. Ajoutons que les jeux entre les diverses pièces ont été choisis aux valeurs minimales que pouvaient permettre les dilations respectives des matériaux utilisés.

2°) Circuits d'alimentation et de régulation.

La puissance électrique nécessaire aux trois enroulements du four est fournie par le dispositif représenté fig. 8. La tension du secteur alternatif 110 V est stabilisée par un régulateur de 5 kVA¹⁾. Cet appareil qui fonctionne avec des thyratrons au silicium assure une stabilisation de la tension à 0,15 % quel que soit la valeur et le facteur de puissance de sa charge; cette dernière propriété étant pour nous d'une grande importance puisque, comme nous allons le voir,

1) type ACR 5000 construit par Sorensen (Etats-Unis).

nos circuits sont presque uniquement selfiques. La tension de sortie de ce régulateur est alors appliquée aux enroulements par l'intermédiaire des selfs à saturation variable L , l_1 , l_2 , l_3 . La self L commande l'ensemble de l_1 , l_2 , l_3 et du four grâce à un circuit de régulation qui assure la stabilisation de la température à partir d'un couple thermoélectrique de la cellule. Les selfs l_1 , l_2 , l_3 commandent séparément les trois enroulements à l'aide d'un circuit à amplificateur magnétique dont le premier élément possède un réglage manuel d'une grande résolution et d'une parfaite continuité (potentiomètres dix tours entraînés par des moteurs lents à vitesse variable). Dans ces conditions, la régulation de température agit sur l'ensemble de la puissance d'alimentation indépendamment de la répartition qui est faite à la main entre les trois enroulements. Par suite la correction des gradients de température dans la cellule ne perturbe ni la valeur, ni la stabilité de la température moyenne. Une correction automatique est délicate en raison des couplages thermiques qui existent entre les différents enroulements et couples thermoélectriques, car ces couplages augmentent les risques de phénomènes de pompage des régulateurs. Comme dans nos expériences, la moindre instabilité de température doit être immédiatement compensée par une admission ou une fuite du gaz compresseur, l'incidence de tout phénomène de pompage est telle qu'il est exclu d'en augmenter les risques; ceci d'autant plus que le réglage manuel tel que nous l'avons conçu, est relativement rapide et aisé.

Le dispositif de régulation est un ensemble MECI¹⁾ à action proportionnelle, dérivée et intégrale. Il commande la self L à l'aide d'un amplificateur magnétique en fonction des informations sur la température de la cellule. Les conditions de chauffage dans un gaz comprimé, correspondant à des pertes thermiques importantes,

1) qui comprend un potentiomètre émetteur de consignes "ECMS", un enregistreur "Speedomax", un régulateur "CAT".

entraînent une très faible inertie des fours qui favorise particulièrement ce type de régulateur, en raison du faible temps de réponse de la température par rapport aux variations de la puissance du four. C'est pourquoi nous avons pu améliorer, sans difficultés, les performances de stabilité du régulateur, en intercalant un amplificateur de zéro¹⁾ qui augmente la sensibilité de détection du couple thermo-électrique. Nous avons pu ainsi obtenir une stabilité de l'ordre de $0,1^{\circ}\text{C}$ soit 0,01 à 0,02 % de la température de la cellule, valeur rendue nécessaire par la sensibilité des mesures de la pression à la balance.

3°) Protection des circuits de mesures

Le chauffage en courant alternatif qui a l'avantage de pouvoir être commandé et régulé par les ajustements continus des selfs à saturation variable, présente l'inconvénient de phénomène d'inductions gênants pour les mesures précises de température. En effet, s'il est possible par un blindage électrostatique soigné des couples thermo-électriques d'éliminer les tensions parasites provenant de mauvais isollements (effet de la température sur les isolants) et d'influence électrique, il est plus difficile d'éliminer les effets d'induction. Or la technique de chauffage interne et les impératifs de la haute pression obligent les circuits de couples à voisiner sur des longueurs de plusieurs mètres les fils d'alimentation des fours dans lesquels circulent des intensités élevées (couramment 10 ou 20 A). Les tensions parasites correspondantes, bien que de l'ordre de quelques microvolts, sont gênantes pour la mesure de la température comme pour sa stabilité (perturbation du régulateur). Un blindage magnétique correct n'étant pas réalisable sur les circuits de couples ou d'alimentation de puissance, nous avons résolu cette difficulté en redressant le courant de chauffage : les circuits d'alimentation de

1) type 9835B construit par Leeds & Nortrup (Etats-Unis).

chaque enroulement se termine par un pont redresseur puis la tension continue est filtrée par une batterie de condensateurs (6 000 μ F). Les résultats ainsi obtenus sont satisfaisants, même en l'absence d'un filtrage par selfs que nous avons évité, vu l'importance des selfs nécessaires pour les intensités utilisées. Afin d'éviter les parasites pouvant provenir de mauvais isollements, chacun des circuits correspondant à un enroulement du four comporte avant le redresseur un transformateur d'isollement; ceci permet en plus des retours par des passages de courant communs, voire par la masse de l'enceinte haute pression elle-même.

Pour terminer, ajoutons que cet ensemble d'alimentation de fours est commandé par une horloge à contacts et un enregistreur qui permettent de programmer le chauffage, en particulier pour préparer la nuit les mesures du lendemain.

§ 24 - MESURE DE LA TEMPERATURE.

La température du gaz en expérience est dans les conditions d'équilibre de température et de pression, la température de la paroi du piézomètre, puisque étant entièrement enfermé, ce gaz n'a d'échanges thermiques (conduction et rayonnement) qu'avec cette paroi. Cet état d'équilibre thermique du gaz se contrôle aisément par la stabilité de la pression dans le piézomètre c'est à dire par la stabilité de la colonne de mercure dans le capillaire. La mesure de la température du gaz ainsi ramenée à celle de la paroi du piézomètre, la question est alors de savoir quelle différence de température peut exister entre la surface interne et la surface externe de la paroi. Il est évidemment difficile d'y répondre exactement; la faible épaisseur de la paroi (souvent inférieure au mm) et le faible gradient radial dans un four vertical rempli d'un noyau métallique, rendent certainement cet écart négligeable devant les erreurs qui peuvent être commises par ailleurs; cette différence étant encore plus faible dans le cas des piézomètres métalliques qui ont une paroi à la fois plus mince et meilleure conductrice.

Les remarques que nous avons faites par ailleurs (MALBRUNOT & Coll. (1969)) à propos de l'isolement des fours sur l'épaisseur des couches limites et l'importance des phénomènes de convection, imposent que les soudures des couples thermoélectriques soient en contact direct avec la surface dont on veut mesurer la température. Cette précaution est malheureusement insuffisante comme le montrent les travaux de JARYSHEV (1963) et ceux de TSIN JU LE (1968). L'erreur de la température ainsi mesurée dépend de l'écart de température entre la surface à mesurer et celle du milieu environnant ainsi que de la nature du matériau de la surface (conductibilité et coefficient d'échange thermique). Cette erreur est plus faible pour une surface métallique que pour celle d'un matériau isolant. Si qualitativement, on peut affirmer que notre cellule métallique massive contribue à diminuer ces écarts, il nous est impossible de les évaluer, en particulier pour savoir s'ils sont de l'ordre de la précision de nos mesures de température. Ils correspondent à ce que nous définirons plus loin comme erreurs systématiques. Notons que dans le cas des piézomètres métalliques, il est possible d'éviter cet inconvénient en noyant les soudures des couples dans la paroi.

Le chauffage sous pression rendant la température du piézomètre difficilement uniforme, il est nécessaire d'en connaître la répartition. A cet effet trois couples thermoélectriques sont placés respectivement à ses extrémités et en son centre¹⁾. Dans le cas des piézomètres en silice, ils étaient logés dans des rainures longitudinales de la cellule, alors que dans celui des piézomètres en platine ils étaient dans des tubes pénétrant en doigts de gant dans l'ampoule, cette disposition permettant d'augmenter le volume du piézomètre sans modifier le diamètre de la cellule et donc celui

1) le diamètre des fils, des isolants et le trajet de ces couples ont également une influence sur la valeur de la température relevée. Les dispositions assez simples que nous avons utilisées pour la facilité de la mise au point de notre appareillage ne remplissent pas tous les critères souhaitables. Cet aspect sera pris en considération pour l'amélioration de nos mesures de température.

du four.

L'utilisation de couples thermoélectriques de préférence à celle d'un ou de plusieurs thermomètres à résistance de platine s'explique aisément. Ces derniers par leur principe intègrent à leur volume la température qu'ils mesurent, ils sont donc moins adaptés que les couples à la détermination d'un gradient de température dans un petit volume. De plus, leur utilisation au delà de 600°C est peu courante et elle n'est guère envisagée au delà de $1\ 000^{\circ}\text{C}$. Il faut à cela ajouter des difficultés de mise en place, d'isolement électrique (surtout à hautes températures) et de raccordement à l'appareil de mesure qui pour une certaine précision exige quatre conducteurs, donc quatre passages de courant haute pression par thermomètre. Nous avons choisi le couple Pt/Pt-Rh10% pour ses bonnes caractéristiques dans notre domaine de températures, puisqu'il est rappelons le, l'instrument primaire d'interpolation entre le point de solidification du zinc ($630, 74^{\circ}\text{C}$) et le point de solidification de l'or ($1063, 0^{\circ}\text{C}$)¹⁾, au delà duquel d'ailleurs il donne encore de bons résultats.

Les fils de ces trois couples traversent les passages de courant de l'enceinte haute pression, pour cela le cône en acier est percé au diamètre du fil et un cordon de brasure assure l'étanchéité; ainsi la continuité des métaux des couples évite les f.e.m. parasites que produirait un métal intermédiaire. Nous reviendrons plus loin sur cette disposition qui peut être insuffisante du point de vue de l'effet de la pression sur les couples thermoélectriques. A l'extérieur de l'enceinte haute pression, ces fils sont raccordés à des fils de cuivre, les jonctions qui correspondent aux soudures froides des couples sont maintenues à 0°C dans une chambre de référence à effet Peltier²⁾. La température de cet appareil était contrô-

1) d'après l'Echelle Internationale Pratique des Températures de 1968 (I.P.T.S.-1968)- Compte-rendu de la 13^e Conférence des Poids et Mesures (1968) et *Métrologia* 5, 35(1969).

2) type 136 construit par De La Rue Frigistor (Suisse).

-lée en permanence par enregistrement; sa stabilité et sa dérive vérifiées à l'aide d'un thermomètre étalon¹⁾ s'est toujours révélée être à l'intérieur de la marge de 0 à 0,05°C donnée par son constructeur. Un commutateur à plusieurs positions permet la sélection successive des couples pour la lecture de leur f.e.m. sur un potentiomètre de précision²⁾ dont les équilibres sont repérés avec un amplificateur de zéro de grande sensibilité³⁾. Un inverseur de circuit exempt de f.e.m. parasites⁴⁾ permet d'effectuer pour chaque lecture un changement de polarité de tous les circuits extérieurs au potentiomètre; on peut ainsi mettre en évidence d'éventuelles f.e.m. de contact dans les circuits de mesure. En effet, ces f.e.m. qui sont indépendantes du sens de passage du courant (elles ne dépendent que de la température des divers points du circuit) rendent l'équilibre du potentiomètre différent après l'inversion des polarités, alors que leur absence permet le même équilibre dans les deux sens de passage du courant.

Ajoutons pour terminer que nous avons dû protéger ces circuits par un blindage relié à la masse, contre les parasites provenant de mauvais isollements ou d'influence électrostatique. Dans la zone où les couples sont à hautes températures, ce blindage est réalisé par une mince gaine de platine qui recouvre les tubes bifilaires en alumine contenant les couples, une petite ouverture à leur extrémité permet de sortir la soudure pour la mettre en contact avec le piézomètre.

1) thermomètre à résistance de platine n° 1676153 construit par Leeds & Nortrup (Etats-Unis), étalonné par rapport aux points fixes au N.B.S. (Etats-Unis).

2) type "Diesselhorst" construit par Tinsley (Angleterre).

3) type 147 construit par Keithley (Etats-Unis).

4) type 4092 construit par Tinsley (Angleterre).

§ 25 - MESURE DE LA PRESSION.

Un des avantages des méthodes statiques de détermination des P.V.T. est de permettre de mesurer la pression à la balance qui, étant un instrument primaire, est le plus précis possible. Son principe consiste à équilibrer par des poids étalonnés la force exercée par la pression d'un liquide (le plus souvent de l'huile) sur la section connue d'un piston qui se déplace sans frottement dans un cylindre. Pour la mesure de la pression d'un gaz, il faut évidemment en plus un échangeur de pression, ou séparateur, entre l'huile de la balance et ce gaz.

1°) Séparateur huile-gaz.

Ce dispositif à siphon de mercure est schématisé fig. 9. Dans une enceinte haute pression, un tube en acier soudé sur le bouchon supérieur plonge dans une longue cuve également en acier¹⁾. Le tube central est rempli d'huile, le reste de l'enceinte, de gaz. Par cette disposition, le mercure n'est pas en contact avec la paroi de l'enceinte, ce qui est à éviter dans notre gamme de pression: en effet à 6 000 bars le mercure peut traverser le métal de la paroi après l'avoir rendu d'une extrême fragilité (BRIDGMAN (1935)).

Le niveau du mercure dans la cuve est repéré par la variation de la résistance d'un fil de platine logé dans une rainure de la surface extérieure du tube plongeur. L'isolement électrique de ce fil est assuré par une plastification à haute adhérence²⁾ qui seule, s'est révélée résister parfaitement jusqu'à des pressions de 7 000 bars. Comme le montre la figure 9 le fil de platine est relié à

1) cette cuve initialement en verre "Pyrex" résistait mal aux diverses compressions et décompressions malgré de nombreuses précautions et recuissons dans la zone des soudures.

2) réalisée par la Société Diffusex (France) que nous remercions ici des essais qu'elle a bien voulu réaliser pour résoudre notre problème.

circuit de repérage
huile

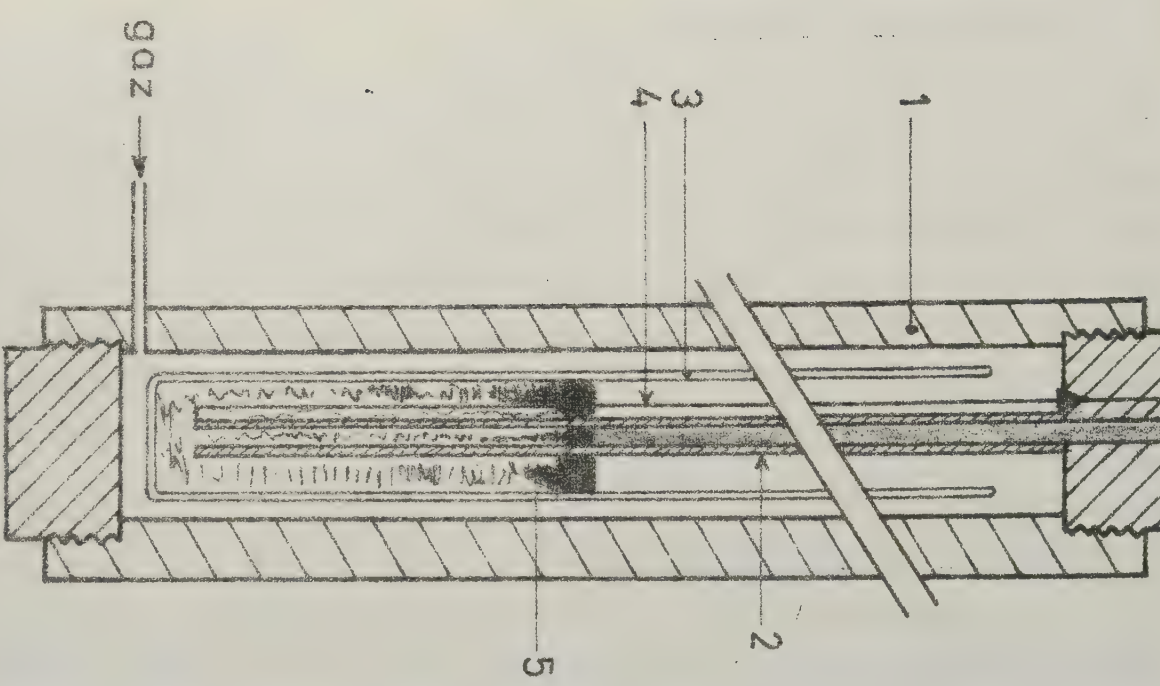


FIGURE 9 : - 1, enceinte haute pression - 2, tube plongeur - 3, cuve - 4, fil de repérage - 5, mercure

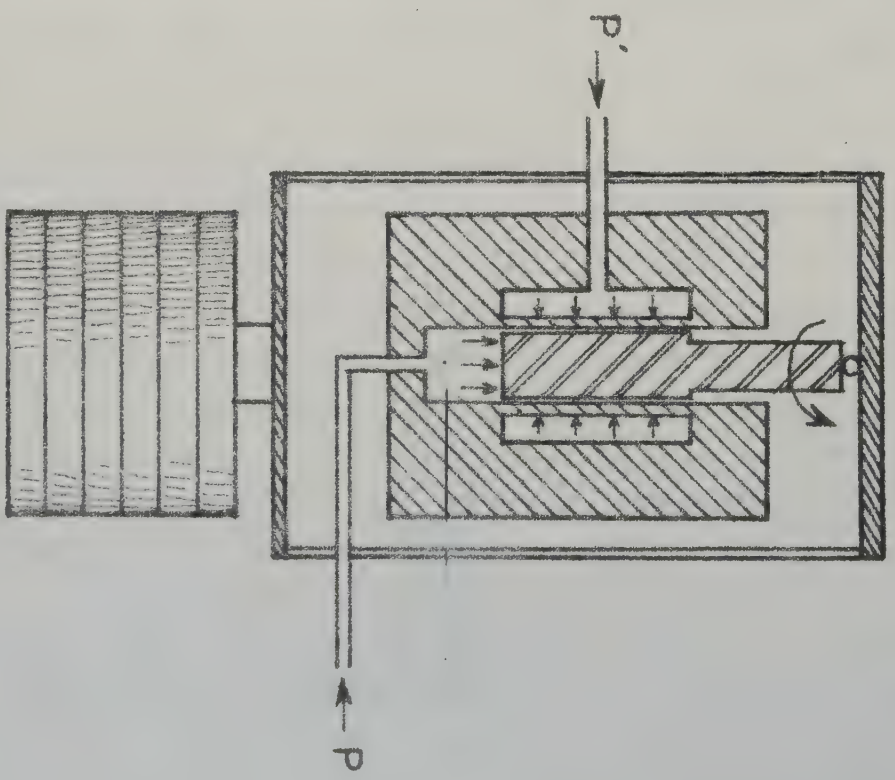


FIGURE 10 : - P, pression mesurée - P', pression auxiliaire

travers un passage de courant haute pression à un circuit d'alimentation à intensité constante, ainsi un voltmètre permet une lecture directe, linéaire et continue de la position du mercure dans la cuve.

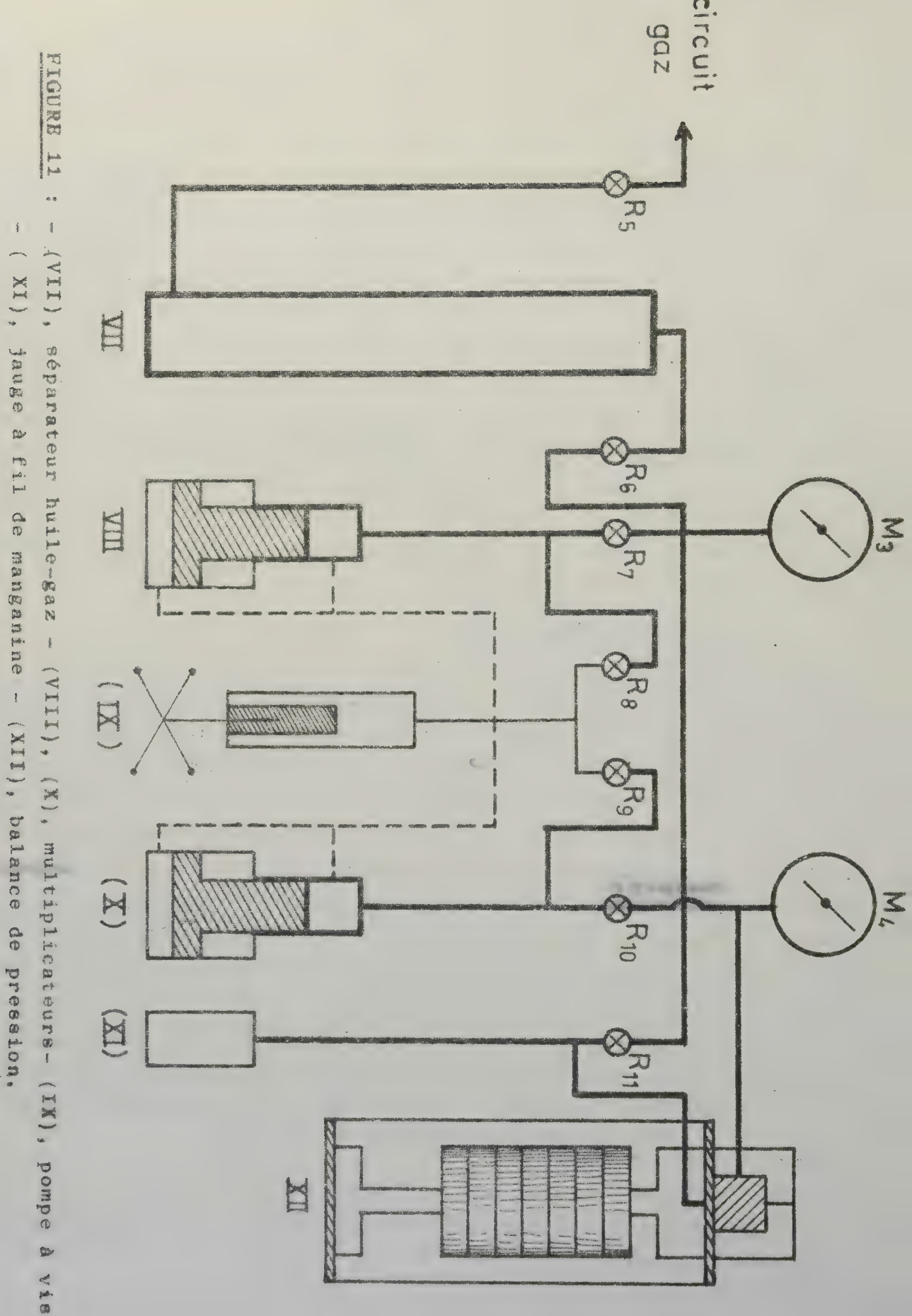
La surface annulaire en contact avec le gaz ayant été prévue égale à la surface intérieure du tube rempli d'huile, le déplacement total du mercure correspond à deux fois le déplacement déterminé par le fil; on connaît ainsi le niveau exact du mercure dans les deux parties du séparateur. Le tarage, avec des pressions connues appliquées dans l'une et l'autre branche, a confirmé la sensibilité calculée de ce dispositif de repérage. Les différences de niveau sont déterminées à 3 cm près avec une parfaite reproductibilité, cela correspond à une incertitude maximum de 0,04 bar sur l'égalité de la pression entre les deux fluides.

2°) Balance de pression.

Notre balance est la balance dite "à jeu contrôlé" de JOHNSON et NEWHALL (1953)¹⁾, elle est schématisée fig. 10. Autour du cylindre est aménagée une chambre haute pression annulaire. En faisant varier la pression P' de l'huile remplissant cet espace on agit sur les dimensions internes du cylindre. On peut ainsi éviter les fuites importantes entre le piston et le cylindre lorsque la balance est utilisée à hautes pressions, car la pression ~~en A ou P~~ ^{mesurée} tend à la fois à augmenter le diamètre du cylindre et à diminuer celui du piston. Il est même possible, et cela est un second avantage plus fondamental de ce dispositif, de réduire cette fuite à une valeur pratiquement nulle. Dans ce cas les forces verticales provenant de l'écoulement du fluide disparaissent et la section du piston à la discontinuité de pression est la section effective²⁾. BENNET (1962) a étudié en détail le fonctionne-

1) construite par Harwood Eng. (Etats-Unis).

2) on appelle ainsi la section dont la surface intervient dans le calcul de la pression mesurée.



-ment de notre balance dans ces conditions et a analysé l'effet de la fuite, lorsqu'elle n'est pas négligeable, sur la valeur de la section effective.

Cette balance ne nécessite pas d'étalonnage proprement dit puisque la surface effective est celle de son piston, la seule difficulté est la variation des dimensions de ce piston avec la pression, nous reviendrons plus loin sur ce point.

Un avantage pratique important de ce type de balance est la possibilité d'utiliser un seul ensemble piston-cylindre pour une gamme étendue de pression (par exemple de 500 à 8 000 bars), les mesures les plus précises sont évidemment obtenues avec le piston le plus gros possible.

3°) Equilibre de la balance, nécessité d'une jauge à fil de manganine.

L'équilibre de la balance est réalisé lorsque la force due à la pression exercée sur la surface du piston est égale à la force qu'exerce les poids sur l'autre extrémité du piston. Cet équilibre se traduit par un lent déplacement du piston vers le bas qui compense ainsi le volume d'huile perdu par la fuite entre le piston et le cylindre. La vitesse de ce déplacement est directement liée à l'importance de la fuite et devient de plus en plus faible lorsqu'on s'approche de la fuite nulle. Il est évidemment aussi difficile de connaître la vitesse correspondant à l'équilibre de la balance que d'en mesurer les variations (ces déplacements étant très lents). De plus, un déplacement à une vitesse voisine de celle qui correspond à l'équilibre est particulièrement gênante dans notre cas, car il perturbe lentement la pression de l'ensemble des fluides auxquels la balance est reliée, c'est à dire perturbe la stabilité de l'équilibre dont nous mesurons les paramètres. Il est donc nécessaire de repérer par ailleurs l'équilibre de la balance en contrôlant la stabilité de la pression mesurée; nous avons pour cela utilisé une jauge à fil de manganine, dispositif à volume constant et à réponse relativement rapide. Elle est identique à

celle décrite précédemment.

4°) Circuits de pression d'huile.

Il est composé de deux générateurs ainsi que de tubes et robinets reliant entre eux les divers éléments (fig. 11). Les générateurs sont deux multiplicateurs (VIII) et (IX) d'un principe identique à celui du multiplicateur à gaz, la pression primaire (pour le remplissage) est fournie par une pompe à vis (IX) qui actionne également les multiplicateurs. Un de ces générateurs fournit la pression principale, l'autre la pression de compensation.

L'huile utilisée est une huile synthétique : le sébaçate de di-2-ethyl-hexyl, cette substance reste fluide à hautes pressions et sa viscosité est connue jusqu'à 10 000 bars (BENNET (1962)).

Ajoutons pour terminer cette description que la pièce et la fosse¹⁾ dans lesquelles se trouvent l'ensemble de notre appareillage sont thermostatées à la température de $20 \pm 0,5$ °C (relevée sur un thermomètre enregistreur) afin d'éviter toute dérive et instabilité des appareils de régulation et de mesure, que pourraient entraîner des variations de température.

1) son but est d'assurer la sécurité, aussi contient-elle l'essentiel des enceintes hautes pressions : réserves, enceintes de mesures, séparateur

CHAPITRE IX

MODE OPERATOIRE ET DIFFICULTES RENCONTREES

§ 26 - CONDUITE DES MESURES.

Le circuit à gaz est d'abord rincé suivant la méthode classique consistant à faire successivement le vide et à remplir à faible pression avec le gaz à utiliser. Ensuite l'ensemble est rempli à l'aide du compresseur et du multiplicateur à la pression désirée; plus précisément la pression du gaz dans l'enceinte de mesure est ajustée à la valeur dite de "remplissage" (cuvette à mercure abaissée) correspondant à la densité désirée pour le cycle isochore entrepris. La réserve haute pression est, elle, remplie à une pression beaucoup plus élevée. La cuvette est alors relevée et le niveau du mercure est amené par une légère surpression du gaz de l'enceinte, dans la zone de repérage du capillaire du piézomètre.

Après stabilisation, on procède à un relevé de la température et de la pression qui permettront de déterminer la densité de remplissage à l'aide des données de la littérature. La mesure à la balance est faite après équilibrage des pressions dans chaque partie du séparateur par des retouches successives de la pression dans le circuit d'huile, car du côté gaz la moindre variation entraînerait un changement du niveau de mercure dans le capillaire du piézomètre.

La balance, elle aussi, est équilibrée par approches successives, le robinet d'isolement n'étant entièrement ouvert que lorsqu'elle est à l'équilibre. Cet équilibre est réalisé dans les conditions précédemment appelées "à fuite nulle". Pour cela, après

une premier équilibrage à fuite légère, la pression extérieure est augmentée et la balance est rééquilibrée de manière à maintenir la pression mesurée constante (ce qu'on repère par la jauge à manganine), en diminuant légèrement la charge nécessaire à l'équilibre. On arrive ainsi de proche en proche à un domaine de pressions extérieures pour lequel cette pression augmentant, la charge de la balance ne doit plus être modifiée (à la sensibilité de la balance et de la jauge près). Une légère augmentation de la pression au delà de ce domaine entraîne généralement des frottements sensibles entre piston et cylindre.

Après ces mesures de remplissage, le piézomètre est chauffé, en même temps que la colonne de mercure dans le capillaire, est maintenue à un niveau constant. Pour ce faire, on augmente en permanence la pression dans l'enceinte, en introduisant par un réglage soigné du robinet R_3 (fig. 4), du gaz prélevé dans la réserve. Cette opération est poursuivie jusqu'à une valeur déterminée de la température préalablement choisie sur le régulateur qui entre alors en action pour la maintenir constante. Les enroulements du four sont réglés pour réduire au minimum possible le gradient de température le long du piézomètre, lorsque la température est stable (ce qui est repéré sur un enregistreur) on entreprend le processus de mesure de la pression décrit ci-dessus. Chaque équilibre avec la balance dans le circuit est maintenu durant un intervalle d'une demi-heure à une heure pendant lequel en plus des mesures de la température et de la pression, on effectue un certain nombre de relevés et de contrôles : (1) niveau de mercure dans le capillaire, (2) stabilité de la pression du gaz, (3) tarage du potentiomètre, (4) température des soudures froides des couples, (5) niveau du mercure dans le séparateur, (6) relevé de la pression atmosphérique, (7) température du cylindre de la balance, (8) pressions indiquées par les divers manomètres.

On parcourt ainsi l'isochore jusqu'à la température maximum désirée et le cycle est refermé à la température de remplissage. Pour les pressions les plus élevées de notre gamme de mesure, nous avons opéré seulement en diminuant la température, la fermeture du piézo-

-mètre est dans ce cas faite à la température la plus élevée, la densité étant déterminée en fin de manipulation.

§ 27 - CRITIQUE DE NOTRE APPAREILLAGE.

La difficulté de l'équilibrage de la colonne de mercure dans le capillaire du piézomètre est à elle seule un défaut important de notre appareillage, d'autant que les conséquences que peuvent entraîner une fausse manoeuvre sont particulièrement gênantes (nécessité d'un démontage complet du dispositif de mesure et remplacement du piézomètre). A cela, il faut ajouter le risque de la présence accidentelle de vapeur de mercure dans le piézomètre qui fausse les résultats sans que rien ne paraisse anormal. Un autre risque de perturbation indécélable est celui d'une colonne de mercure qui se fractionne. Dans ce cas la partie inférieure étant seule en contact avec la cuvette à mercure, donc électriquement repérable, le, ou les autres tronçons se déplacent plus ou moins au dessus de la zone de repérage suivant les changements de température et de pression sans qu'il soit possible de déceler quoi que ce soit.

Sur un plan plus fondamental, le caractère relatif des mesures imposé par notre principe de remplissage est un autre point faible de la méthode. Entre autres, sur le plan pratique, ceci a pour conséquence le fait que le manque de données suffisamment précises aux températures moyennes rend les cycles de mesure de plus en plus longs donc, de moins en moins adaptés, lorsqu'on étudie les hautes températures; ce qui est en contradiction majeure avec l'objet même de notre appareillage.

§ 28 - AMELIORATIONS PROPOSEES.

Pour résoudre ces difficultés dans leur ensemble, nous avons conçu un dispositif sans mercure pouvant permettre la détermination directe de la densité du gaz en expérience : le capillaire du piézomètre, toujours métallique dans ce cas, est relié à un séparateur

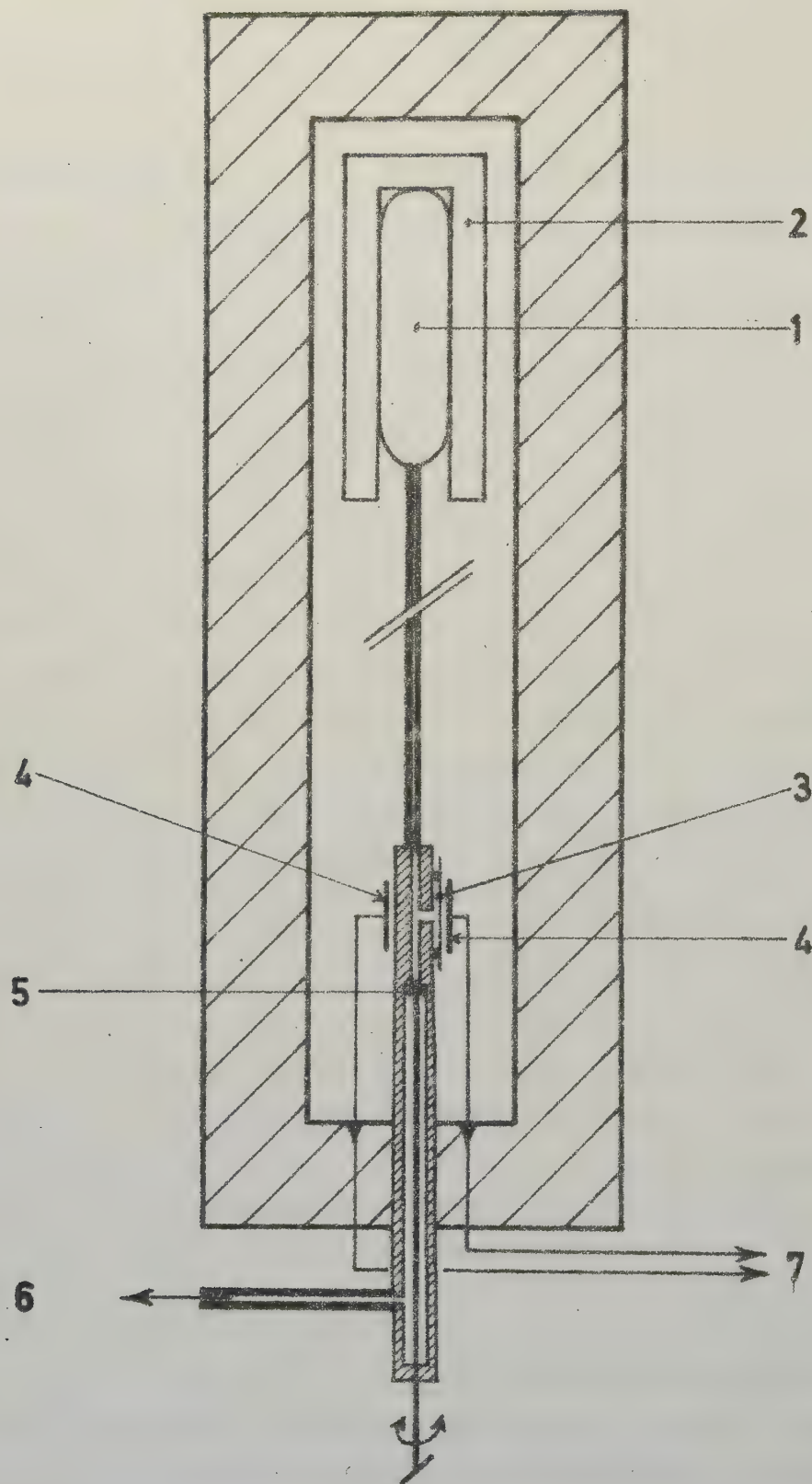


FIGURE 12: -1, piézomètre - 2, four - 3, membrane métallique plane - 4, électrodes de repérage - 5, petit robinet - 6, circuit de remplissage ou de récupération - 7, pont de capacités.

à membrane métallique plane de très faible volume^{et} à un robinet miniature intérieur à l'enceinte, (fig. 12).

Ce robinet est en relation avec un circuit de gaz qui peut être soit relié à celui de l'enceinte, soit relié à un circuit entièrement séparé, dans le cas de l'étude d'un gaz qui serait différent du gaz de confinement de l'ensemble de l'installation (dispositif "bi-gaz").

Les déplacements de la membrane sont repérés par un pont de capacités suivant un montage avec compensation comparable à ceux précédemment décrits. Le remplissage s'effectue en contrôlant à l'aide du séparateur à membrane l'équilibrage des pressions dans la bombe et dans le piézomètre; cette opération évidemment aisée avec un seul gaz est plus délicate et plus longue avec des gaz différents; dans ce dernier cas elle peut être facilitée par un équilibreur à membrane soufflet qui en plus, peut servir de séparateur pour la compression du deuxième gaz à partir du premier.

Afin de permettre la récupération du gaz en expérience, le robinet et son mécanisme de commande sont réalisés de manière à ce que le vide puisse être fait jusqu'au pointeau quelle que soit la pression dans l'enceinte. Une balance automatique de grande précision¹⁾ est prévue pour déterminer la masse du gaz ainsi récupéré.

Nous n'avons jusqu'ici utilisé ce nouveau dispositif à membrane qu'à titre d'essai avec un seul gaz et une détermination relative de la densité; le fonctionnement en ayant été satisfaisant les quelques résultats obtenus ont été inclus dans l'ensemble de nos valeurs expérimentales.

1) type B5C 1000 (sensibilité 0,1mg, précision 0,2mg, charge max. 1 Kg.) fabriquée par Mettler, (Suisse).

CHAPITRE X

DEPOUILLEMENT, CORRECTIONS, PRECISION

& 29 - REMARQUES PRELIMINAIRES A PROPOS DE LA NOTION DE PRECISION DES MESURES.

De toute évidence la caractéristique essentielle de nos résultats doit être leur précision. Pour l'évaluer, nous avons adopté les définitions très claires proposées par KESTIN (1968). La précision de la détermination d'une grandeur physique ne résulte pas seulement de l'analyse des méthodes de mesures elles-mêmes, mais doit comprendre également l'analyse des diverses valeurs de cette quantité provenant de déterminations différentes et indépendantes. Kestin définit l'incertitude sur cette grandeur comme étant l'écart résiduel et irréconciliable entre les meilleures déterminations alors que la précision qui s'applique plus spécifiquement à une méthode de mesure peut être déterminée de deux manières,

- Soit elle est l'erreur maximum possible¹⁾ obtenue par l'analyse des causes d'erreurs de chaque lecture compte-tenu de l'application des lois physiques auxquelles obéit l'appareillage,

1) cette erreur est l'écart maximum que présente la valeur déterminée expérimentalement par rapport aux grandeurs absolues (étalons internationaux), elle sera donc la somme de la sensibilité, de la précision de l'étalonnage et de la reproductibilité entre deux étalonnages successifs des appareils de mesure utilisés.

- Soit elle est la reproductibilité correspondant à plusieurs mesures indépendantes. S'il n'y a pas d'anomalies ces deux valeurs doivent être du même ordre.

A la précision ainsi définie peuvent s'ajouter des erreurs systématiques masquées par une bonne reproductibilité, si elles sont elles-mêmes reproductibles; elles correspondent le plus souvent à des corrections oubliées ou mal connues. Ces erreurs systématiques difficiles à évaluer avec certitude peuvent être une des causes de la situation courante où l'écart entre plusieurs mesures indépendantes est plus grand que leur précision respective.

§ 30 - CALCUL DE LA PRESSION.

D'après le principe même de la balance la pression P mesurée se calcule par

$$P = \frac{F}{S} + p$$

F est la force exercée par les masses marquées,

S est la section effective du piston,

p est la pression atmosphérique au moment de la mesure.

La force F est obtenue en multipliant la valeur de la charge exprimée en masse absolue (déterminée à 10^{-5} près¹⁾), par l'expression

$(1 - \frac{\rho_{\text{air}}}{\rho_{\text{acier}}}) \cdot g_B$. Cette force est ainsi exprimée en newtons et tient compte de l'effet de la poussée de l'air sur les masses; ρ_{air} est la masse volumique de l'air à 20°C pour une humidité moyenne et une pression de 760 mm de mercure,

ρ_{acier} est la masse volumique de l'acier des masses de la charge¹⁾, cet acier étant amagnétique, il n'y a pas lieu de tenir compte de l'effet du champ magnétique terrestre. Pour les petits poids additionnels (d'une boîte de poids), nous avons corrigé avec la densité du laiton.

1) par le Service des Instruments de Mesure, certificat n° 20 -
11 Février 1958.

g_B est l'accélération de la pesanteur à l'emplacement de notre balance, nous l'avons comme SAUREL (1958) prise égale à 980,933 C.G.S. .

1°) Effet de la température sur la charge :

La variation relative du volume de la charge est de 10^{-5} par °C alors que la variation relative de la densité de l'air au voisinage de 760 mm de mercure est de $\frac{0,004}{1,2} \approx 3,3 \cdot 10^{-3}$ par °C. La variation du volume des poids est donc négligeable devant la variation de la densité de l'air. La masse volumique des poids étant de l'ordre de $8 \cdot 10^3$ M.K.S.A., la variation absolue de la masse volumique de l'air qui est de $4 \cdot 10^{-3}$ M.K.S.A. par °C entraîne sur la force exercée par la charge une variation relative de

$$\frac{4 \cdot 10^{-3}}{8 \cdot 10^3} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ par } ^\circ\text{C}$$

donc parfaitement négligeable même pour une dizaine de degrés d'écart avec la température d'étalonnage des masses (20°C) puisque la précision de cet étalonnage est de 10^{-5} .

2°) Calcul de la surface du piston :

Il se fait à partir des données métriques de son diamètre mesuré à 0,2 micron près à 20°C ¹⁾. Les pistons que nous avons utilisés ayant un diamètre respectif de l'ordre de 2,62 et 3,70 mm la précision sur les surfaces correspondantes est de $1,5 \cdot 10^{-4}$ et 10^{-4} . L'effet de la pression sur cette surface a été évaluée par JOHNSON (1957), elle s'exprime par

$$S = S_0 \left(1 + P \left(\frac{3\sigma}{E} - 1 \right) \right)$$

S_0 est la surface initiale, S est la surface à la pression P , σ

1) par le service de métrologie du Laboratoire Central de l'Armement certificat n° 3001/BM (1958).

le coefficient de Poisson et E le module d'Young de l'acier du piston soit en exprimant P et E en bars

$$S = S_0 (1 - 5,6 P \cdot 10^{-8}).$$

Le coefficient de dilatation du piston voisin, de $1,13 \cdot 10^{-5}$ par °C, entraîne une variation relative de la surface de $2,26 \cdot 10^{-5}$ par °C, donc une élévation de température de 5 à 6°C correspond à une variation de l'ordre de la précision à laquelle est connue la surface. C'est pourquoi nous avons contrôlé avec soin la température du bloc métallique où se trouvent le piston et le cylindre.

Chaque équilibre est déterminé avec la jauge à manganine et sa position est contrôlée avec un cathétomètre. Il correspond à une sensibilité de 0,005%.

La précision finale sur la pression mesurée à la balance est donc de l'ordre de 0,02 à 0,03%, valeur en accord avec celles annoncées par LLOYD et JOHNSON (1960), BENNET (1962).

La valeur de la pression ainsi déterminée doit être affectée d'un certain nombre de corrections pour correspondre réellement à la pression du gaz dans le piézomètre.

3°) Corrections de colonnes :

a) effets hydrostatiques : ils résultent des différences de niveaux entre les divers fluides qui séparent le gaz étudié, de la surface du piston de la balance. La fig. 13 met en évidence ces différentes colonnes. D'après les définitions des hauteurs h , h_G , H_G , et H_H que donne cette figure, nous pouvons exprimer la correction P à appliquer par

$$P = - h (\rho_m g - (h_G + H_G) \rho_G g + H_H \rho_H g$$

ρ_m est la masse volumique du mercure à la pression correspondante (DAVIS (1967)),

ρ_G est la masse volumique du gaz à la pression correspondante (MICHELS (1951)),

ρ_H est la masse volumique de l'huile (sébaçate) à la pression

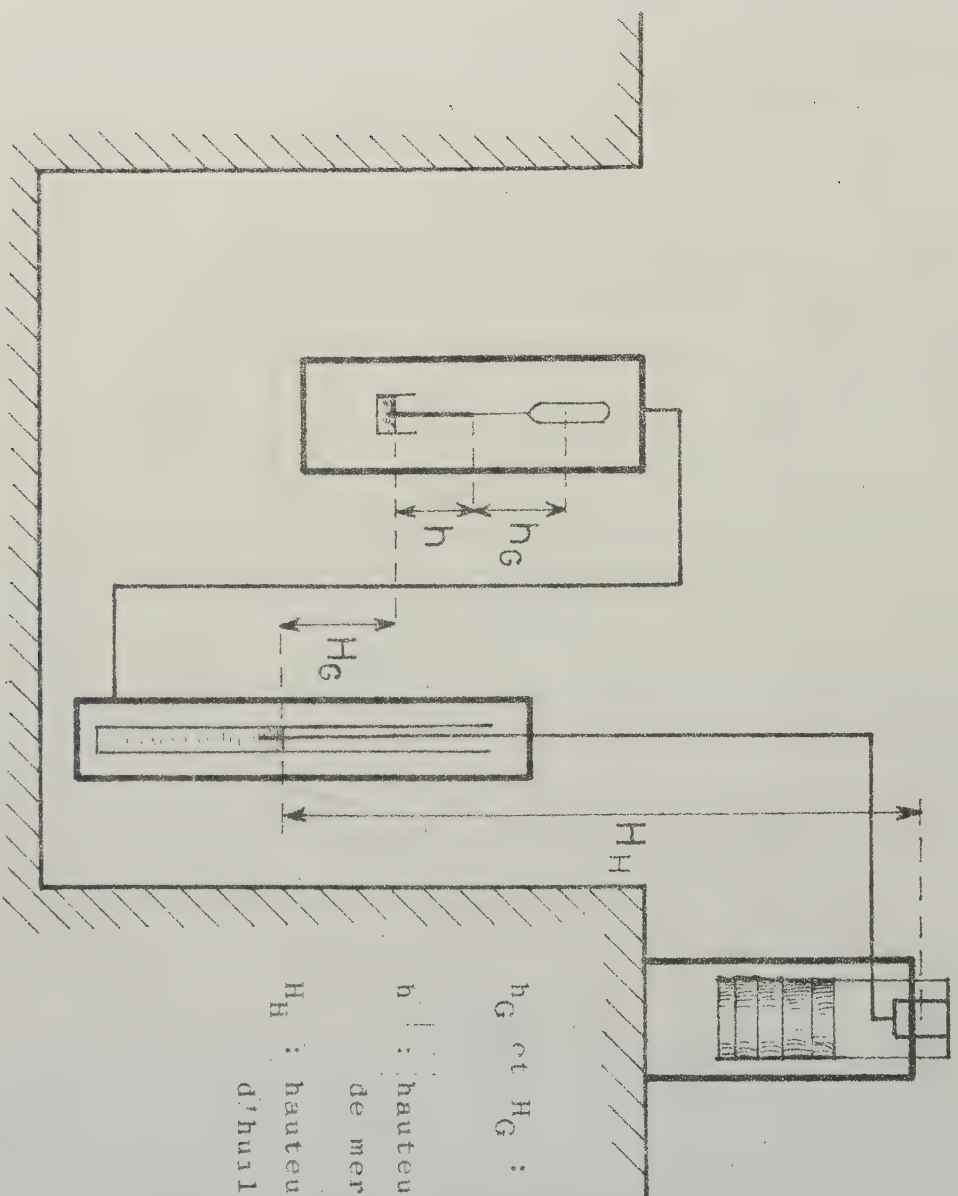


FIGURE 13

h_G et H_G : hauteur des
colonnes de gaz
 h : hauteur de la colonne
de mercure
 H_H : hauteur de la colonne
d'huile

correspondante (MURPHY (1949) et BRADBURY (1950)).

La variation de cette correction avec la pression a été reportée sur une courbe utilisée ensuite comme abaque. La précision correspondante à une telle correction est liée à celle des mesures de hauteur :

- 0,5 cm pour les colonnes de gaz et d'huile soit une incertitude maximum de $0,5 \cdot 10^{-3}$ bar (cas de l'huile),

- 1 mm pour la colonne de mercure soit 0,013 bar. A cela, il faut ajouter l'erreur commise sur l'équilibrage du mercure dans les branches du séparateur; elle correspond à environ 0,04 bar. L'erreur totale sur la correction de colonnes sera ainsi de $0,0005 + 0,013 + 0,040 = 0,0535$ bar, c'est à dire inférieure à 0,01% les pressions mesurées étant toujours supérieures à 500 bars.

b) effet de capillarité : il intervient dans le capillaire du piézomètre. Evalué par la loi de Jurin il correspond à 0,020 à 0,040 bar pour notre cas où les diamètres intérieurs sont compris entre 0,2 et 0,4 mm. La valeur de la tension superficielle du mercure que nous avons utilisée est celle donnée par FORYST (1951) pour du mercure surmonté par de l'azote à la pression atmosphérique. L'angle de raccordement a été pris égal à 45° , valeur susceptible de varier sensiblement pour un même capillaire suivant que la surface du mercure s'arrête après avoir monté ou après avoir descendu. Ajoutons que la tension superficielle diminue lorsque la pression augmente (CARREL (1936)); cet effet est en plus favorisé par l'absorption du gaz par le mercure qui elle-même, est plus importante à pression élevée. Ainsi sous pression, la correction correspondante à l'effet de capillarité sera inférieure à 0,04 bar (valeur maximum à la pression atmosphérique) et de ce fait parfaitement négligeable pour l'ensemble de nos mesures (supérieures à 500 bars).

c) effet de la tension de vapeur du mercure et de la solubilité mercure-gaz : La pression d'un volume de gaz limité par une surface de mercure est dans les conditions les plus courantes

affectée d'une correction simple : on soustrait à la pression mesurée la tension de vapeur du mercure correspondante à la température de la surface de séparation. Ceci s'avère rapidement insuffisant lorsque la pression appliquée au gaz augmente, car la tension de vapeur du liquide devient fonction de cette pression (effet Poynting) sous la forme $\exp\left(\frac{pv_m^L}{RT}\right)$, p étant la pression appliquée au gaz et v_m^L le volume molaire du mercure liquide. Pour être plus près de la réalité, il a été nécessaire d'ajouter à cet effet purement cinétique l'influence des forces intermoléculaires entre le mercure et le gaz comprimé. Pour cela, JEPSON (1955) a introduit le développement du viriel du mélange mercure-gaz dans l'expression de l'effet Poynting. Dans notre cas particulier il faut encore ajouter à cela l'effet de thermodiffusion entre les molécules de gaz et les atomes de vapeur du mercure, dû à la différence entre la température du gaz contenu dans l'ampoule et celle du gaz contenu dans le capillaire. BERGEON (1956) a évalué l'influence de ces effets conjugués sur la base qu'avait proposée Jepson. En reprenant ces calculs pour les étendre à notre domaine de densité, il nous est apparu une erreur importante dans les résultats de Bergeon qui ont en réalité une valeur environ mille fois plus petite que celle qu'il a donnée¹⁾. Dans les conditions les plus défavorables (1 000°C et 5 000 bars), la valeur relative de l'ensemble de ces effets sur la pression du gaz étudié ne dépasse pas 10^{-7} .

& 31 - CALCUL DE LA TEMPERATURE.

La détermination de la température de chaque équilibre correspond, nous l'avons vu, à la lecture des f.e.m. des trois couples disposés le long du piézomètre. Les écarts entre ces trois valeurs

1) cette différence ayant un caractère systématique provient certainement d'une valeur erronée de la densité de vapeur du mercure à 300°K.

qu'entraîne un gradient de température vertical dans la cellule, n'introduisent pas d'erreurs supplémentaires lorsqu'ils sont au maximum égaux à la précision des couples (env. 10^{-3}). Il n'en est pas ainsi dans notre cas, où l'homogénéité dépasse difficilement 1 à 1,5°C pour 500°C et 1,5 à 2°C à 1 000°C; toute hypothèse sur l'allure exacte de la répartition de température qui en résulte au sein du gaz lui-même nous apparaît difficile.

Aussi, avons nous retenu la valeur moyenne des trois températures, ce qui évidemment entraîne une incertitude de l'ordre du gradient relevé. Nous avons d'ailleurs expérimentalement constaté qu'un changement de sens du gradient, en lui conservant sa valeur, n'entraînait aucune variation notable de la pression de l'équilibre, ce qui prouve la conservation de la température moyenne du gaz au cours de cette opération et donc justifie ce qui précède.

Nos couples¹⁾ et nos circuits de mesure ont été vérifiés aux points de fusion de l'aluminium et de l'or par la méthode dite "du fil fondu". Ces mesures sont faites dans les mêmes conditions que les mesures de PVT (c'est à dire dans l'enceinte avec la cellule, le four, les circuits de chauffage et de mesure normalement utilisés) sans étalons intermédiaires ni appareillages annexes. Ce type de vérification permet un contrôle direct et absolu des valeurs de la température déterminées par l'ensemble du dispositif de mesure, alors que certaines erreurs systématiques comme celles dues au potentiomètre et à de mauvais isollements à hautes températures ne seraient pas décelées par une comparaison avec un couple étalon. Nous avons, seulement utilisé de telles comparaisons²⁾ pour surveiller l'évolu-

1) réalisés avec des fils étalonnés par les constructeurs (indifféremment Comptoir Lyon-Alemand (France), Johnson-Matthey (Angleterre), ou Engelhard (Angleterre)) ils sont de ce fait garantis à l'origine avec une déviation maximum de $\pm 1^\circ\text{C}$ au point de fusion de l'or.

2) effectuées par rapport à un couple témoin, et deux couples étalonnés par rapport à des points fixes (l'un par le N.B.S. (Etats-Unis), l'autre par le N.P.L. (Angleterre)).

-tion de nos couples en particulier avec la pression; ces comparaisons comme les contrôles de point de fusion n'ont d'ailleurs révélé aucune altération appréciable (les écarts ont toujours été inférieurs à 10^{-3}). Des effets de vieillissement et d'altération ne sont cependant pas à exclure étant donné que nous avons été amené à changer relativement souvent les fils de nos couples (pour chacun d'entre eux l'utilisation sous pression n'a pas dépassé une vingtaine d'heures).

L'erreur sur nos températures s'exprime de la manière simple suivante : δT étant le gradient maximum relevé, le plus grand écart de température le long du piézomètre sera :

$$2\Delta T + \delta T$$

si ΔT est l'erreur absolue sur chacun des couples concernés, donc par suite l'erreur maximum sur la température sera

$$\pm \frac{2\Delta T + \delta T}{2} \text{ soit } \pm \left(\Delta T + \frac{\delta T}{2} \right)$$

D'après ce qui précède cela correspond à une valeur relative de l'ordre de 0,25 %.

Effet de la pression sur le couple Pt/Pt-Rh 10% :

Ce couple lorsqu'il est utilisé sous pression subit une diminution notable de sa f.e.m. qui n'a pas été jusqu'ici déterminée avec beaucoup de précision. BIRCH (1943) avec des mesures faites jusqu'à 500°C et 4 000 bars a proposé par extrapolation des corrections jusqu'à 1 000°C et 4 000 bars; elles sont cependant insuffisantes, non seulement par l'incertitude due à l'extrapolation, mais surtout en raison d'une erreur importante dans le principe même des mesures (BUNDY (1960)). Récemment BELL (1968) et Coll. ont étudié le même domaine de température et de pression, leurs résultats modifient ceux de Birch et de plus semblent interdire toute extrapolation comme le montre la figure 14. Gêné par de telles

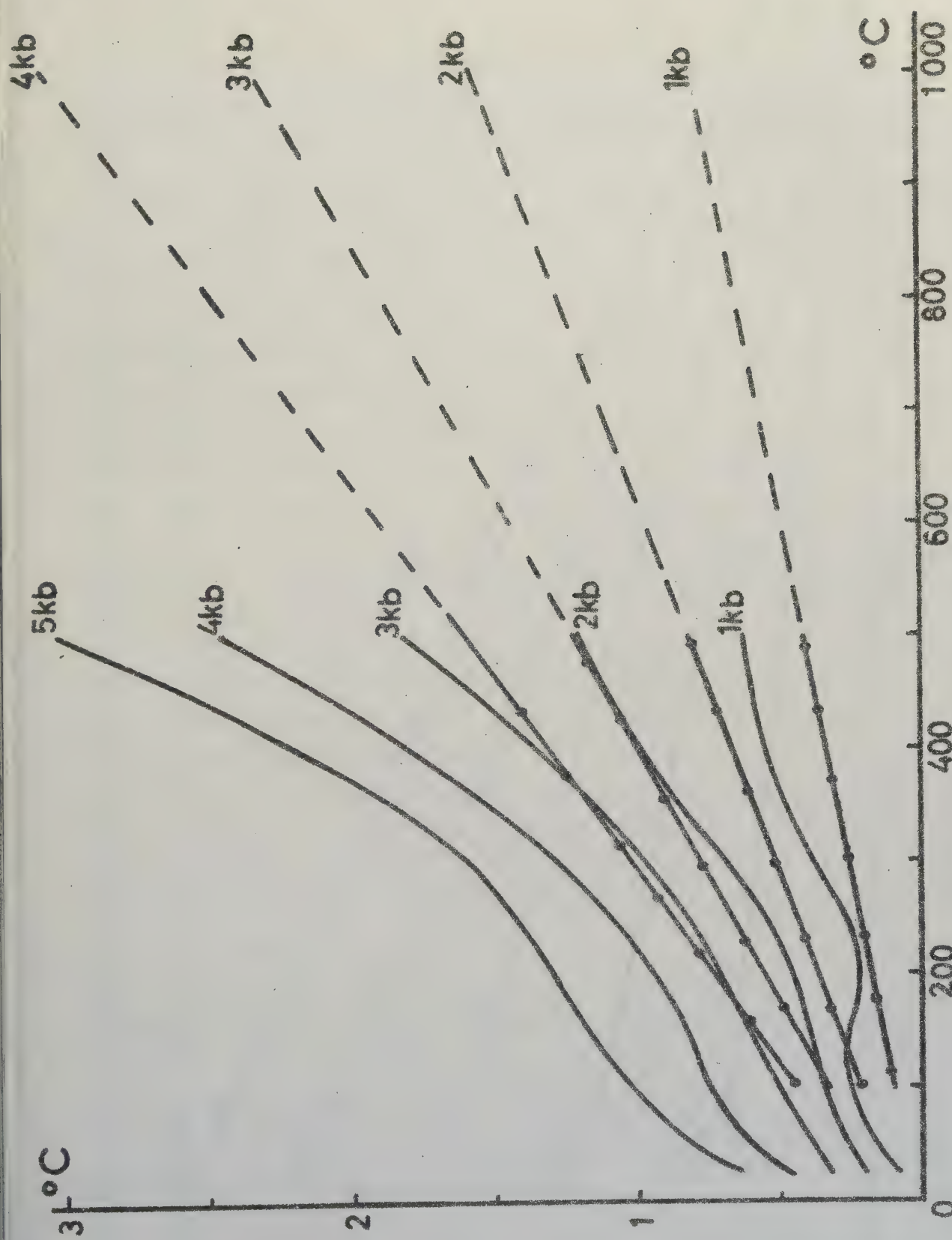


FIGURE 148. Effet de la pression sur le couple thermoélectrique Pt/Pt Rh 10%
 (la correction en degré celsius est à ajouter à la valeur lue, la pression est exprimée en kilobars)
 —•—•— corrections de BIRCH (9)
 — — — correction de BIRCH extrapolée
 — — — correction de BELL et Coll. (11)

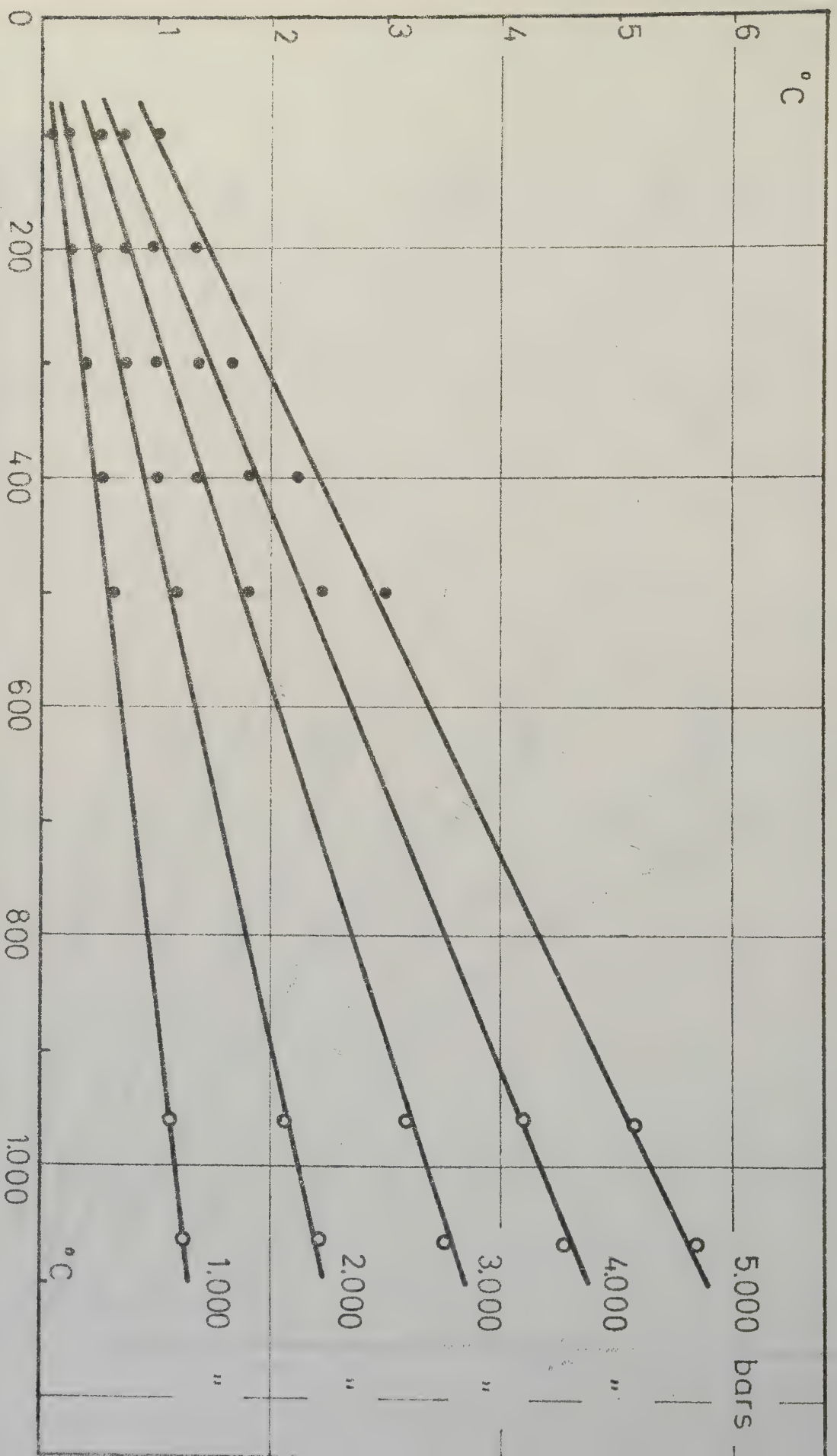


FIGURE 15 :

Correction de l'effet de pression sur le thermocouple Pt-Pt/Rh 10%

- Approximation linéaire entre les résultats de Bell & coll. (●) et les nôtres (○).

difficultés¹⁾ nous avons tenté d'évaluer cet effet dans la zone incertaine. Il apparaissait peu raisonnable d'extrapoler vers les basses pressions hydrostatiques les résultats obtenus à très hautes pressions dans les solides (BUNDY (1961), HANNEMAN (1965-1966), GETTING (1968)). En effet, le manque de précision sur la pression dans ce type de mesures, surtout aux pressions les plus basses, rend ces extrapolations très incertaines. Pour cela, nous avons déterminé par la méthode dite du fil fondu, la courbe de fusion de l'argent et de l'or avec un couple Pt/PtRh 10%. Les corrections de l'effet de pression en ont été déduites en utilisant la loi de fusion théorique de ces métaux (formule de Clapeyron et loi de KRAUT-KENNEDY (1966)). Nos résultats sont reportés figure 15 en prolongement de ceux de Bell dans le domaine qui nous intéresse ici. Nous les publierons prochainement sous forme plus complète (et si possible étendus à la courbe de fusion du nickel), en donnant le détail du dispositif expérimental utilisé²⁾.

En retenant l'ensemble constitué par les corrections de Bell et les nôtres, l'erreur maximum correspondante est de l'ordre de 0,5% soit une incidence de 0,05% sur nos mesures de températures dont la précision finale sera ainsi de l'ordre de 0,3%.

Ajoutons pour terminer que les valeurs relevées au cours des mesures sont grâce au régulateur de température très voisines des valeurs rondes choisies. L'écart est de quelques dixièmes de degrés. Les déterminations des pressions correspondantes aux valeurs rondes

1) il faut noter que le couple Cr/Al a l'avantage de présenter un effet de pression plus faible (dont la variation est d'ailleurs complexe et pas toujours très bien définie) ; cependant sa mauvaise reproductibilité surtout sous pression le rend peu utilisable.

2) nous avons en particulier réalisé des passages de courant qui sont directement à la température de référence du couple car l'effet de la pression correspond à la différence de température entre ces passages et la soudure chaude du couple, et non à la température seule de cette dernière.

de températures sont pour cela aisées car sur un écart aussi faible le comportement du gaz est supposé parfaitement isochore et une interpolation linéaire est suffisante.

§ 32 - DETERMINATION DE LA DENSITE.

Comme nous l'avons précédemment expliqué, la densité de remplissage du piézomètre a été déterminée par rapport aux résultats de MICHELS et Coll. (1951). Les valeurs correspondant à nos divers remplissages ont été obtenues par interpolation à la calculatrice des données de cet auteur. Nous avons pour cela utilisé un programme d'approximation polynomiale qui consiste à ajuster, par la méthode des moindres carrés, un polynôme sur la fonction représentée qui est elle même auparavant développée en polynômes de Legendre. La forme particulièrement simple des isothermes de l'azote a permis d'obtenir par cette méthode une précision d'interpolation de 10^{-4} (et souvent mieux).

1°) Correction des variations de volume du piézomètre avec la température et la pression.

a) Cas de la silice fondue : les travaux expérimentaux de REITZEL (1957) jusqu'à 300°C et 4 000 bars montrent que la somme algébrique des effets de dilatation et de compressibilité est une approximation très acceptable de l'équation d'état de la silice, en particulier aux températures et pressions les plus élevées.

Les résultats sur les constances élastiques obtenus jusqu'à 900°C par EZZ EL ARAB (1966) ne décelant aucune anomalie, et la pression seule n'ayant également aucun effet exceptionnel (PESELNICK (1967)) on peut espérer que sous l'effet conjugué de la pression et de la température, la silice a un comportement normal. Nous avons ainsi pour la température T et pression P corrigé la densité obtenue d'après Michels par :

$$\frac{\Delta \rho}{\rho_0} = - \left(\frac{\Delta v}{v_0} \right)_{(P,T)} = -(-2,7 \Delta P + 1,6 \Delta T) \cdot 10^{-6}$$

$$\Delta P = P - P_0$$

$\Delta T = T - T_0$ d'après les valeurs de la compressibilité et de la dilatation données par BIRCH (1966).

b) Cas du platine : En l'absence de données sur la compressibilité du platine à hautes températures, nous avons comme pour le quartz additionné l'effet de la dilatation (EUSTERBROCK (1941)) et celui de la compressibilité (BIRCH (1966)), ainsi

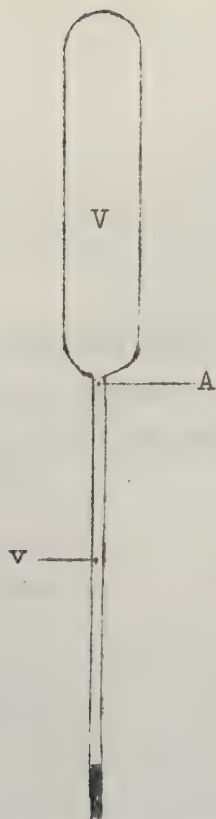
$$\frac{\Delta \rho}{\rho_0} = - \left(\frac{\Delta V}{V_0} \right) (P, T) = - (-0,359 \cdot 10^{-6} P + 26,9 \cdot 10^{-6} T + 0,0032 \cdot 10^{-6} T^2)$$

L'erreur sur cette correction, compte tenu des diverses données utilisées, aura sur la précision de la densité une incidence d'environ 0,01%. Nous n'avons pas tenu compte de l'incertitude due aux approximations, car elle est impossible à évaluer. On peut néanmoins la supposer relativement faible par conséquent sans effet notable sur la précision finale de la densité.

2°) Correction correspondante au gaz contenu dans le capillaire du piézomètre :

Cette quantité de gaz est en effet à une température qui varie entre celle de l'ampoule et celle du mercure, très voisine de la température ambiante. Comme toute hypothèse sur la répartition exacte de ces températures n'est pas vraiment fondée en raison de la complexité des échanges thermiques dans cette zone, seule une mesure directe permettrait de la connaître. Or il est évident que la mise en place d'un certain nombre de couples thermoélectriques le long d'un capillaire aussi petit (diamètre 2 à 3 mm) perturberait non seulement cette répartition mais aussi l'isolement du four, donc l'homogénéité de température du piézomètre. C'est pourquoi nous avons adopté une autre méthode expérimentale pour laquelle aucune modification de l'ensemble four cellule n'est nécessaire :

Considérons un point d'équilibre pour une pression P et une température T , le gaz contenu dans l'ensemble du piézomètre peut



se répartir :

- en une masse M , contenue dans l'ampoule à la température uniforme T , soit $\rho = \frac{M}{V}$ la densité de ce gaz si V est le volume de l'ampoule du piézomètre,

- en une masse m contenue dans le capillaire dont la température n'est pas définie, soit $\rho_c = \frac{m}{v}$ la densité moyenne de ce gaz si v est le volume du capillaire entre l'ampoule et le niveau de mercure.

La pression P étant la même dans l'ampoule et le capillaire, la densité ρ_c peut se déterminer en faisant une mesure avec un piézomètre dont le capillaire est bouché en A (fig. ci-contre). On détermine ainsi en refai-

sant une mesure pour chaque couple pression P température T , la densité ρ_c correspondante. Dans ce cas, la détermination de la densité de remplissage doit être faite dans des conditions où la température est homogène le long du capillaire; ceci est aisément réalisé à la température ambiante où l'ensemble de l'enceinte est à la même température.

Ainsi à une température de remplissage (où existent les données de Michels), la densité du gaz de l'ampoule $\rho(M)$ est connue directement et la densité $\rho_c(M)$ du gaz du capillaire a été déterminée par une des mesures avec le capillaire bouché, la masse totale

$\mathcal{M} = M + m$ sera donc

$$\mathcal{M} = \rho(M).V + \rho_c(M).v$$

A une température plus élevée T cette masse $\mathcal{M}$ seule est conservée, mais par les mesures précédentes nous connaissons la densité moyenne $\rho_c(T)$ du gaz contenu dans le capillaire soit encore la masse $m_c(T)$ calculée par $\rho_c(T) = \frac{m_c(T)}{v}$ si v' est la nouvelle valeur de v après les corrections de dilatation et de compressibilité par rapport aux

conditions de remplissage. Il est alors possible de connaître à cette température T la masse du gaz contenue dans l'ampoule :

$$M(T) = M - m_c(T)$$

et par suite la densité $\rho(T)$ de ce gaz :

$$\rho(T) = \frac{M(T)}{V'} = \frac{M - m_c(T)}{V'} = \frac{\rho(M)V + \rho_c(M)v - \rho_c(T)v'}{V'}$$

c'est à dire

$$\rho(T) = \rho(M) \cdot \frac{V}{V'} + \frac{\rho_c(M)v - \rho_c(T)v'}{V'}$$

soit lorsque $V' \neq V$ et $v' \neq v$

$$\rho(T) = \rho(M) + (\rho_c(M) - \rho_c(T)) \frac{v}{V}$$

Ces corrections ne sont évidemment valables que pour un four, une cellule et un tube capillaire donnés (matériaux et dimensions).

3°) Effet de la diffusion du gaz à travers les parois du piézomètre.

Le piézomètre et l'enceinte contenant le même gaz, la seule possibilité de diffusion est due à la petite dépression causée par la colonne de mercure dans le capillaire. Cet effet est parfaitement négligeable pour le piézomètre en quartz comme pour celui en platine (BARRER (1951), LECOCQ (1959)). En revanche, avec le dispositif bi-gaz cet effet devra être évalué avec exactitude tout particulièrement aux températures élevées.

Les volumes respectifs de l'ampoule et du capillaire du piézomètre interviennent seulement dans les corrections; c'est pourquoi la bonne précision de leur détermination est sans effet sur celle de nos résultats.

Les données de Michels étant plus précises que les nôtres, la précision de nos valeurs de densité est directement liée à celle des mesures de température et de pression, ou plus exactement à la moins précise d'entr'elles puisque ces trois grandeurs sont à

l'équilibre physiquement liées par la relation du premier ordre

$$\frac{P}{\rho} = Z RT.$$

§ 33 - GAZ UTILISE.

C'est pour toutes les mesures décrites, l'azote "R", de la société l'Air Liquide pour lequel le fournisseur donne les caractéristiques suivantes :

Oxygène 10 <ppM

Eau 10 <ppM

Le taux total d'impuretés de 0,002% n'est en aucun cas susceptible d'entraîner une erreur appréciable sur nos mesures.

Pour éliminer les traces de vapeur d'eau et surtout d'huile pouvant provenir des compresseurs ou des circuits de remplissage, un filtre à froid¹⁾ a été disposé à l'entrée de l'installation.

§ 34 - REPRODUCTIBILITE DE NOS MESURES.

Le fait d'opérer expérimentalement sur des isochores entraîne que les différentes valeurs suivant une isotherme correspondent à diverses séries de mesures (donc à des domaines étudiés, à des piézomètres, à des couples, à des pistons de la balance ... différents). Aussi la dispersion des points expérimentaux le long d'une isotherme est une définition acceptable de la reproductibilité de nos mesures; nous l'avons déterminée à la fois graphiquement en représentant les isothermes à grande échelle et à la fois par le calcul²⁾. Dans tous les cas, elle s'avère inférieure à 0,2%,

1) constitué par un tube haute pression rempli de toile et de bourre métallique, et refroidi à la température de la glace carbonique.

2) elle est alors l'écart maximum entre les valeurs expérimentales et les valeurs lissées par une interpolation polynomiale faite avec toutes les combinaisons possibles des valeurs expérimentales de l'isotherme.

valeur en bon accord avec les précisions précédemment avancées. Ce sont, bien entendu, les difficultés de la définition de la température qui représentent la source de dispersion la plus importante, étant donné les hautes performances des appareils de mesures utilisés.

Conformément aux définitions du § 29 retenons pour conclure que chacune des valeurs de pression, de température et de densité que nous proposons a une précision relative de 0,3 %, sans tenir compte d'éventuelles erreurs systématiques que seules des mesures entièrement différentes seraient susceptibles de mettre en évidence.

Troisième partie:

RESULTATS - COMPARAISON AVEC D'AUTRES TRAVAUX EXPERIMENTAUX

COMPARAISON AVEC LES RESULTATS DE LA THEORIE

CHAPITRE XI

PRESENTATION DE NOS RESULTATS

Les valeurs P, ρ, T obtenues à partir des mesures suivant le processus que nous venons de décrire constituent un réseau d'isothermes. Pour en faciliter l'utilisation, nous avons calculé les densités à des valeurs rondes de la pression par une interpolation à la calculatrice suivant le même programme que celui utilisé pour la détermination de la densité.

Le tableau II résume les résultats de ce calcul ainsi que les valeurs correspondantes de la densité en unité amagat et du coefficient de compressibilité $Z = \frac{P}{\rho RT}$.

La densité amagat est le rapport du volume de la masse de gaz considérée prise dans les conditions normales¹⁾ au volume qu'occupe cette même masse dans les conditions de température et de pression envisagées. Par sa définition, cette grandeur montre son avantage pratique qui est de donner directement la valeur de la diminution de volume que doit subir une masse donnée de gaz pour se trouver dans des conditions déterminées de température et de pression.

Quant au facteur de compressibilité il est inutile d'insister sur son importance puisqu'il est la valeur numérique de l'équation d'état, le calcul en a été fait avec pour R la valeur de 0,29665 joule/g-°K pour une masse molaire de 28,016 g (DIN (1961)).

L'expression de nos résultats par rapport à la loi des états correspondants présente le caractère de généralité souligné au § 4.

1) 0°C et 1 atmosphère internationale.

TABLEAU II
Isotherme 200°C

(13 valeurs expérimentales de 749 à 4026 bars)

P. bars	ρ / cm^3	amagats	Z
800	0,3770	301,5	1,512
1 000	0,4250	340,0	1,675
1 200	0,4680	374,5	1,825
1 400	0,5060	404,5	1,970
1 600	0,5395	431,5	2,110
1 800	0,5685	454,5	2,255
2 000	0,5945	475,5	2,395
2 200	0,6175	494,0	2,540
2 400	0,6385	510,5	2,680
2 600	0,6585	526,5	2,815
2 800	0,6775	542,0	2,945
3 000	0,6955	556,0	3,075
3 200	0,7125	570,0	3,200
3 400	0,7280	582,0	3,330
3 600	0,7420	593,0	3,455
3 800	0,7545	603,5	3,590
4 000	0,7685	614,5	3,710
4 200	0,7910	632,5	3,785

TABL. AUII (suite)

Isotherme 300°C

(12 valeurs expérimentales de 984 à 4307 bars)

P. bars	g/cm ³	amagats	Z
800	0,3230	258,5	1,455
1 000	0,3680	294,5	1,560
1 200	0,4110	328,5	1,715
1 400	0,4495	359,5	1,830
1 600	0,4840	387,0	1,945
1 800	0,5140	411,0	2,060
2 000	0,5410	432,5	2,175
2 200	0,5650	452,0	2,290
2 400	0,5870	469,5	2,405
2 600	0,6075	486,0	2,515
2 800	0,6265	501,0	2,630
3 000	0,6445	515,5	2,740
3 200	0,6620	529,5	2,845
3 400	0,6790	543,0	2,945
3 600	0,6950	556,0	3,045
3 800	0,7095	567,5	3,150
4 000	0,7215	577,0	3,260
4 200	0,7345	587,5	3,360
4 400	0,7465	597,0	3,465

TABLEAU II (suite)

Isotherme 400°C

(14 valeurs expérimentales de 895,1 à 4813 bars)

P. bars	ρ , g. cm ³	amagats	Z
800	0,2860	228,5	1,400
1 000	0,3300	264,0	1,517 ₅
1 200	0,3685	294,5	1,650
1 400	0,4055	324,5	1,730
1 600	0,4405	352,5	1,820
1 800	0,4700	376,0	1,920
2 000	0,4960	396,5	2,020
2 200	0,5195	415,5	2,120
2 400	0,5415	433,0	2,220
2 600	0,5630	450,0	2,315
2 800	0,5825	466,0	2,405
3 000	0,6005	480,0	2,500
3 200	0,6180	494,0	2,595
3 400	0,6340	507,0	2,685
3 600	0,6500	520,0	2,775
3 800	0,6655	532,0	2,860
4 000	0,6790	543,0	2,950
4 200	0,6920	554,0	3,040
4 400	0,7040	563,0	3,130
4 600	0,7170	573,5	3,215
4 800	0,7275	582,0	3,305
5 000	0,7385	590,0	3,390

TABEAU II (suite)

Isotherme 500°C

(12 valeurs expérimentales de 971,5 à 4802 bars)

P. bars	g/cm ³	amagats	Z
800	0,2570	205,5	1,355
1 000	0,3000	240,0	1,455
1 200	0,3340	267,0	1,565
1 400	0,3665	293,0	1,665
1 600	0,3980	318,5	1,755
1 800	0,4285	342,5	1,830
2 000	0,4550	364,0	1,915
2 200	0,4805	384,0	1,995
2 400	0,5030	402,0	2,080
2 600	0,5245	419,5	2,160
2 800	0,5440	435,0	2,245
3 000	0,5620	449,5	2,330
3 200	0,5790	463,0	2,410
3 400	0,5955	476,0	2,490
3 600	0,6105	488,0	2,570
3 800	0,6255	500,0	2,650
4 000	0,6395	511,5	2,730
4 200	0,6535	522,5	2,800
4 400	0,6660	532,5	2,880
4 600	0,6775	542,0	2,960
4 800	0,6885	550,5	3,040
5 000	0,7005	560,0	3,110

TABLEAU II (suite)

Isotherme 600°C

(14 valeurs expérimentales de 1024 à 4796 bars)

P. bars	ρ/cm^3	λ magats	λ
800	0,2330 ⁽¹⁾	186,5	1,325
1 000	0,2740	219,0	1,410
1 200	0,3055	244,5	1,515
1 400	0,3360	268,5	1,610
1 600	0,3650	292,0	1,690
1 800	0,3930	314,5	1,770
2 000	0,4195	335,5	1,840
2 200	0,4440	355,0	1,915
2 400	0,4675	374,0	1,980
2 600	0,4890	391,0	2,050
2 800	0,5085	406,5	2,125
3 000	0,5275	422,0	2,195
3 200	0,5455	436,0	2,265
3 400	0,5625	450,0	2,335
3 600	0,5785	462,5	2,400
3 800	0,5940	475,0	2,470
4 000	0,6090	487,0	2,535
4 200	0,6235	498,5	2,600
4 400	0,6355	508,0	2,675
4 600	0,6475	518,0	2,745
4 800	0,6590	527,0	2,810
5 000	0,6700 ⁽¹⁾	536,0	2,880

(1)

valeur extrapolée (distante de plus de 200 bars d'une valeur expérimentale)

TABLEAU II (suite)

Isotherme 700°C

(13 valeurs expérimentales de 948 à 4.801 bars)

P. bars	ρ / cm^3	amagats	Z
800	0,2130	170,5	1,300
1.000	0,2505	200,5	1,385
1.200	0,2805	224,5	1,480
1.400	0,3095	247,5	1,565
1.600	0,3385	270,5	1,635
1.800	0,3655	292,5	1,705
2.000	0,3920	313,5	1,765
2.200	0,4165	333,0	1,830
2.400	0,4390	351,0	1,895
2.600	0,4600	368,0	1,960
2.800	0,4790	383,0	2,025
3.000	0,4980	398,0	2,085
3.200	0,5160	412,5	2,150
3.400	0,5330	426,0	2,210
3.600	0,5490	439,0	2,270
3.800	0,5645	451,5	2,330
4.000	0,5800	464,0	2,390
4.200	0,5945	475,5	2,445
4.400	0,6080	486,0	2,505
4.600	0,6205	496,0	2,570
4.800	0,6320	505,5	2,630
5.000	0,6425	514,0	2,695

TABLEAU II (suite)

Isotherme 800°C

(14 valeurs expérimentales de 842,5 à 4853 bars)

P. bars	ρ / cm^3	amagats	Z
800	0,1955	156,5	1,285
1.000	0,2320	185,5	1,355
1.200	0,2605	208,5	1,445
1.400	0,2880	230,5	1,525
1.600	0,3150	252,0	1,595
1.800	0,3410	272,5	1,660
2.000	0,3660	292,5	1,715
2.200	0,3900	312,0	1,770
2.400	0,4125	330,0	1,825
2.600	0,4335	346,5	1,885
2.800	0,4530	362,0	1,940
3.000	0,4720	377,5	1,995
3.200	0,4900	392,0	2,050
3.400	0,5070	405,5	2,105
3.600	0,5235	418,5	2,160
3.800	0,5390	431,0	2,215
4.000	0,5540	443,0	2,270
4.200	0,5685	454,5	2,320
4.400	0,5820	465,5	2,375
4.600	0,5945	475,5	2,430
4.800	0,6065	485,0	2,485
5.000	0,6170	493,5	2,545

TABLEAU II (suite)

Isotherme 900°C

(13 valeurs expérimentales de 923 à 4817 bars)

P bars	ρ/cm^3	ρ_{magats}	Z
800	0,1795	143,5	1,280
1 000	0,2145	171,5	1,340
1 200	0,2415	193,0	1,430
1 400	0,2685	214,5	1,500
1 600	0,2940	235,0	1,565
1 800	0,3190	255,0	1,620
2 000	0,3425	274,0	1,680
2 200	0,3660	292,5	1,725
2 400	0,3880	310,0	1,775
2 600	0,4090	327,0	1,825
2 800	0,4290	343,0	1,875
3 000	0,4480	358,0	1,925
3 200	0,4660	372,5	1,975
3 400	0,4830	386,0	2,025
3 600	0,4995	399,5	2,070
3 800	0,5150	412,0	2,120
4 000	0,5300	424,0	2,170
4 200	0,5455	436,0	2,210
4 400	0,5590	447,0	2,260
4 600	0,5710	456,5	2,315
4 800	0,5830	466,0	2,365
5 000	0,5940	475,0	2,420

TABLEAU II (suite)

Isotherme 1000°C

(12 valeurs expérimentales de 877,5 à 4803 bars)

P bars	g/cm^3	amagats	Z
800	0,1645	131,5	1,290
1 000	0,1970	157,5	1,345
1 200	0,2250	180,0	1,410
1 400	0,2505	200,3	1,480
1 600	0,2750	220,0	1,540
1 800	0,2995	239,5	1,590
2 000	0,3225	257,9	1,640
2 200	0,3445	275,5	1,690
2 400	0,3655	292,5	1,740
2 600	0,3865	309,0	1,780
2 800	0,4060	324,5	1,825
3 000	0,4250	340,0	1,870
3 200	0,4430	354,5	1,915
3 400	0,4610	368,5	1,955
3 600	0,4775	382,0	1,995
3 800	0,4930	394,0	2,040
4 000	0,5075	406,0	2,085
4 200	0,5225	418,0	2,130
4 400	0,5365	429,0	2,170
4 600	0,5495	439,5	2,215
4 800	0,5610	449,0	2,265
5 000	0,5725	458,0	2,315

Nous avons représenté sur la fig. 16¹⁾ la compressibilité généralisée extraite de nos mesures, la température et la pression réduites proviennent des coordonnées critiques données par DIN (1961) soit $T_c = 126,2^\circ\text{K}$ et $P_c = 33,95$ bars. La comparaison avec les valeurs données par NELSON et OBERT (1954) confirme la validité, donc l'intérêt, de ce type de représentation. L'écart moyen de 2% jusqu'à 700°C et de 4% à $1\,000^\circ\text{C}$ entre leurs valeurs et les nôtres est très admissible étant donné le caractère approximatif de cette représentation. On peut donc raisonnablement affirmer que nos courbes se raccordent à celles de Nelson-Obert et les prolongent jusqu'à une pression réduite de 140 sur une étendue de températures réduites allant de 4 à 10.

1) en raison de leur échelle et de leur petit nombre ces courbes ne doivent être considérées qu'à titre d'exemple.

$$Z = \frac{P}{\rho R T}$$

$T_r = 4$

$T_r = 7$

$T_r = 10$

auteur

Nelson Obert

FIGURE 16

CHAPITRE XII

COMPARAISON AVEC D'AUTRES RESULTATS EXPERIMENTAUX

A notre connaissance aucune donnée expérimentale ne recouvre notre domaine de mesure, aussi cette comparaison sera relativement limitée.

§ 35 - TRAVAUX DE TSIKLIS ET DE ROBERTSON et BABB.

Les travaux récents de TSIKLIS (1967) et ceux de ROBERTSON et BABB (1966) jusqu'à 400°C et 10 000 bars sont ceux qui se rapprochent le plus des nôtres.

Tsiklis et ses collaborateurs évaluent les erreurs sur leurs mesures à 0,5°C (soit moins de 0,1%) pour la température, 0,3% pour la densité et 20 bars pour la pression (soit 1% à 0,4% de 2 000 à 5 000 bars). Ce manque de précision de leurs mesures de pression sur une grande partie du domaine est regrettable car la simplicité et le caractère absolu de leur méthode devrait permettre des mesures très précises. A cet égard, le remplacement de leur jauge à manganine par une balance de pression serait une amélioration intéressante.

Robertson et Babb, eux, estiment à 0,2% la précision finale de leurs mesures. Cette valeur nous apparaît être une limite surtout en ce qui concerne la température. En effet la précision relative de 0,2% qu'ils annoncent, correspond à une erreur absolue de l'ordre de 0,1°C, c'est là une valeur qui semble surestimée pour les couples chromel-alumel qu'ils utilisent. Ceci, malgré les étalonnages fréquents et soignés par rapport à des thermomètres à résistance de platine qu'ils aient pu faire. L'utilisation directe de tels thermomètres, qui est possible dans leur cas, semblerait

préférable; remarque s'appliquant également aux mesures de Tsiklis et ses collaborateurs qui, eux aussi, ont utilisé des couples chromel-alumel.

Nous avons résumé dans le tableau III la confrontation de ces différents résultats. La première constatation est que dans l'ensemble, l'accord est acceptable compte tenu des précisions de nos mesures respectives et des écarts que présentent entr'elles les données de Tsiklis et celles de Robertson et Babb. Il faut mentionner à ce propos que nos données sont insuffisamment précises pour arbitrer ces divergences, cela serait pourtant nécessaire puisque l'écart entre leurs valeurs augmente avec la pression alors que les mesures de Tsiklis devraient être les plus précises aux pressions les plus élevées. En fait, cette divergence s'explique en grande partie, comme l'ont soupçonné ROBERTSON et BABB (1969), par l'approximation de linéarité faite par Tsiklis à propos de la réponse de sa jauge à manganine. D'après les travaux de BOREN & Coll. (1965) et ceux d'ATANOV & Coll. (1968) cette approximation peut entraîner des erreurs fluctuantes. Ces dernières présentent un maximum de 18 bars vers 3 500 bars et augmentent à nouveau à hautes pressions pour atteindre 70 bars à 10 000 bars. En outre il est difficile, sans connaître les détails du mode opératoire, de savoir comment prendre en compte la reproductibilité de la jauge manganine au cours des deux mesures successives qu'exige la méthode expérimentale de Tsiklis¹⁾.

Revenons à la confrontation de nos propres données. Les écarts qu'elles présentent à 200 et 300°C avec les résultats des auteurs cités ont un caractère erratique et ne dépassent en aucun cas les valeurs admissibles devant les précisions respectives. Pour

1) en particulier il serait nécessaire de savoir si la pression dans la jauge a été maintenue ou non entre les deux remplissages successifs.

T. °C		400					
P. bars							
1 500	0,4235	0,4240	- 1				
2 000	0,4960	0,4960	± 1				
2 500	0,5525	0,5530	- 1	0,5565	- 7		
3 000	0,6005	0,6010	- 1	0,6030	- 4		
3 500	0,6420	0,6405	+2,5	0,6435	-2,5		
4 000	0,6790	0,6750	+ 6	0,6790	± 1		
4 500	0,7110	0,7055	+7,5	0,7110	± 1		
5 000	0,7385	0,7335	+6,5	0,7400	- 2		
	auteur	Tsiklis	Δ_T	Babb	Δ_B		
écart moyen %		0,33		0,30			
écart max %		0,75		- 0,70			

$$\Delta_T = \frac{\rho_{\text{auteur}} - \rho_{\text{Tsiklis}}}{\rho_{\text{moyen}}} \cdot 10^3$$

$$\Delta_B = \frac{\rho_{\text{auteur}} - \rho_{\text{Babb}}}{\rho_{\text{moyen}}} \cdot 10^3$$

T. °C	200						300					
P. bars												
1 500	0,5235	0,5220	+ 3				0,4670	0,4680	- 2			
2 000	0,5945	0,5940	+ 1				0,5410	0,5410	+ 1			
2 500	0,6485	0,6490	- 1				0,5975	0,5990	- 2,5	0,5995	- 3,5	
3 000	0,6955	0,6945	+ 1,5				0,6445	0,6465	- 3,1	0,6460	- 2,3	
3 500	0,7350	0,7355	- 1				0,6865	0,6855	- 1,5	0,6860	+ 1	
4 000	0,7685	0,7710	- 3				0,7215	0,7195	+ 2,5	0,7210	+ 1	
4 500	—	—					0,7510	0,7500	+ 1,5	0,7515	- 1	
	auteur	Tsiklis	Δ_T	Babb	Δ_B	auteur	Tsiklis	Δ_T	Babb	Δ_B		
écart moyen %		0,20		0,20				0,20		0,20		
écart max. %		0,30		- 0,45				- 0,30		- 0,35		

$$\Delta_T = \frac{\rho_{\text{auteur}} - \rho_{\text{TSIKLIS}}}{\rho_{\text{moyen}}} \cdot 10^3$$

$$\Delta_B = \frac{\rho_{\text{auteur}} - \rho_{\text{BABB}}}{\rho_{\text{moyen}}} \cdot 10^3$$

Les valeurs de la masse volumique ρ sont exprimées en g/cm³

cela il ne faut attribuer aucune signification particulière au fait que nos valeurs semblent plus proches de celles de Tsiklis aux pressions plus basses et de celles de Robertson aux plus élevées.

A 400°C, ce comportement s'accroît et nous conduit à formuler quelques remarques. Au dessous de 2 500 bars, nos densités apparaissent systématiquement trop faibles. Une explication possible est peut être dans le fait que le gradient de température le long du piézomètre est généralement plus important dans cette zone de pressions qu'à plus hautes pressions, ce qui d'ailleurs est qualitativement en accord avec les évaluations sur les transports convectifs que nous avons faites à propos de l'isolement des fours (MALBRUNOT & Coll (1969)). Pour cette même raison, il est en plus probable que l'écart entre les températures relevées par les soudures des couples et la température du piézomètre est dans ce cas relativement grand. Aux pressions élevées de notre domaine, le rapprochement de nos résultats et de ceux de Robertson semble indiquer qu'un réexamen des données de Tsiklis à 400°C serait souhaitable.

On peut donc finalement retenir que l'accord de nos résultats avec ceux obtenus par des voies totalement différentes est suffisant pour que la validité de notre méthode ne puisse pas être mise en cause.

§ 36 - TRAVAUX DE SAUREL

C'est de toute évidence une comparaison qui s'impose puisque nous avons l'un et l'autre utilisé le même principe de mesures. Elle est néanmoins plus limitée que la précédente dans la mesure où notre domaine prolonge plus qu'il ne recoupe celui de notre prédécesseur. Dans le tableau IV nous avons ajouté aux données de SAUREL (1958) celles que KESSEL'MAN (1965) a obtenues en extrapolant jusqu'à 700°C et 1 000 bars l'ensemble des données existantes

P. bars T:°C	800 (789,5 atm)					900 (888,91 atm)					1 000 (986,9 atm)				
300	0,3230	-	-	0,3245	-4,5	0,3460	-	-	0,3504	-12,5	0,3680	0,3742	-17		
400	0,2860	0,2863	-1	0,2862	-1	0,3090	0,3107	-5,5	0,3103	-4,5	0,3300	0,3329	-9		
500	0,2570	0,2570	+1	0,2567	+1	0,2800	0,2797	+1	0,2795	-5,5	0,3000	0,3006	-2		
600	0,2330	0,2332	-1	0,2328	+1	0,2550	0,2546	+1,5	0,2539	+4,5	0,2740	0,2741	-1		
700	0,2130	0,2133	-1,5	0,2132	-1	0,2325	0,2336	-5	0,2322	+1,5	0,2505	0,2522	-7		
800	0,1955	0,1968	-6,5	-		0,2145	0,2162	-8	-		0,2320	-	-		
	auteur	Saurel	Δ_S	K	Δ_K	auteur	Saurel	Δ_S	K	Δ_K	auteur	K	Δ_K		

K : Kessel' Man

$$\Delta_S = \frac{\text{auteur} - \text{Saurel}}{\text{moyen}} \cdot 10^3$$

$$\Delta_K = \frac{\text{auteur} - K}{\text{moyen}} \cdot 10^3$$

T A B L E A U IV

à plus basses températures¹⁾. Jusqu'à 700°C l'accord de nos données respectives est très acceptable et nos isothermes se raccordent assez bien comme le montre la fig. 17. C'est là une intéressante vérification de la reproductibilité de la méthode étant donné le changement total que représente notre appareillage par rapport à celui de SAUREL (four, repérage, circuits de mesure des températures, balance de pression ...).

A 800°C une différence notable apparaît. Etant donné que la comparaison ne porte que sur deux points il serait aventureux d'en tirer des conclusions précises et définitives²⁾. Il est en effet ici plus délicat de mettre en cause les difficultés de mesure de la température dues à notre technique de chauffage puisqu'elle est la même que celle de Saurel. Une des causes d'erreur possible dans le cas de notre prédécesseur pourrait provenir de ce que ses circuits de mesures étaient moins protégés que les nôtres. Seule, une vérification par des points expérimentaux plus nombreux et dans des conditions de mesure de la température encore meilleures, pourra arbitrer cette divergence. Cela est d'autant plus nécessaire que les résultats de Kessel'man - aux réserves près qu'il convient d'avancer pour des calculs d'extrapolation - semblent confirmer à 1 000 bars que les valeurs de nos densités sont légèrement trop faibles comme cela semblait déjà s'annoncer à 400°C par la comparaison aux résultats de Tsiklis et de Robertson et Babb.

1) bien que cet auteur cite les travaux de Saurel il ne précise pas explicitement s'il les a effectivement utilisés pour paramétrer son équation d'extrapolation. Dans l'affirmative, le bon accord que l'on constate n'a pas de signification alors que dans le cas contraire il serait particulièrement intéressant.

2) avant de disposer de ces quelques points communs les extrapolations respectives donnaient un écart de près de 5%. C'est ce qui nous a, alors, amené à étendre nos mesures au voisinage de 800 bars, valeur qui à 800°C est une limite pour notre appareillage actuel (la pression de remplissage à 150°C est alors de seulement 250 bars).

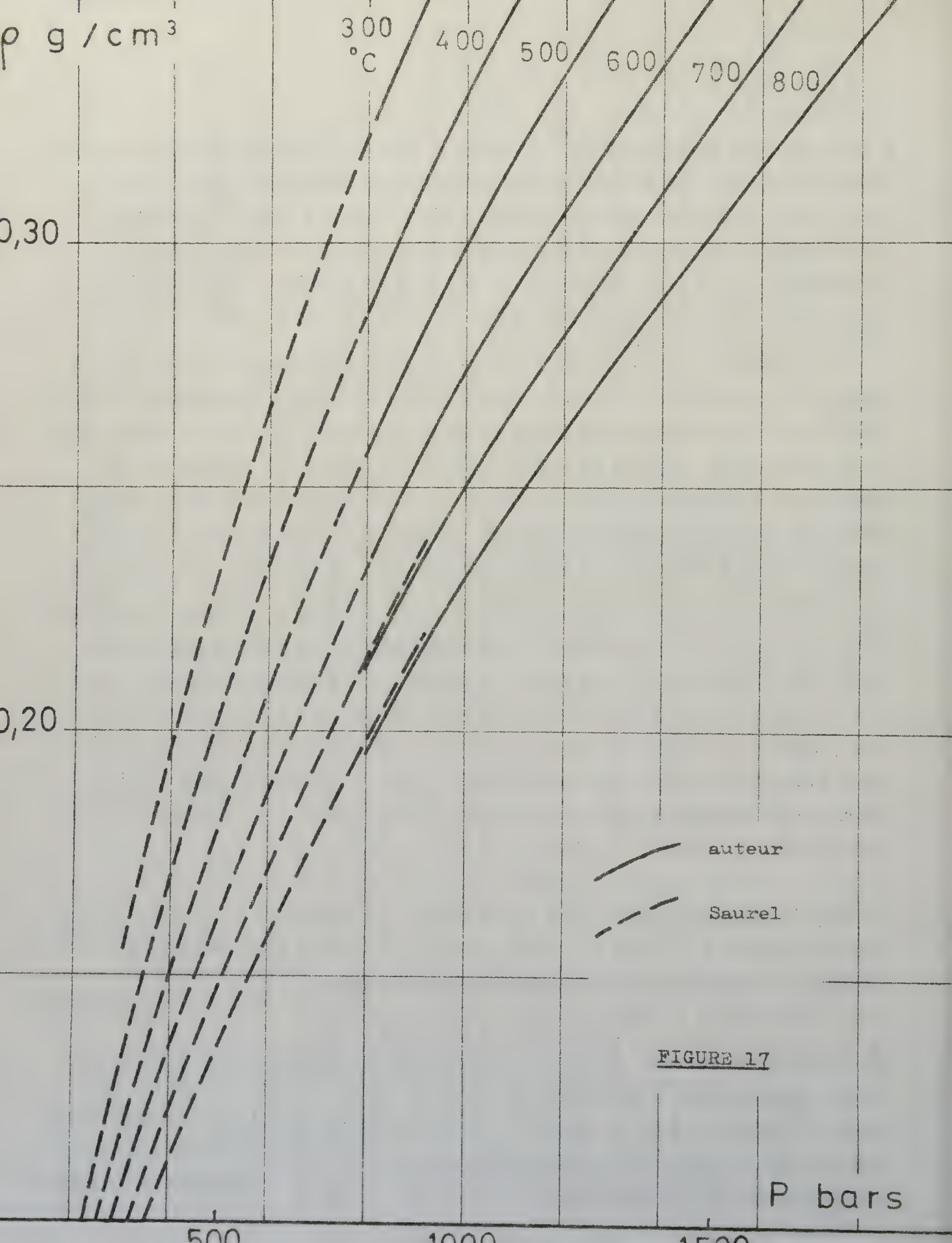


FIGURE 17

P bars

CHAPITRE XIII

GENERALITES SUR LA CONFRONTATION THEORIE -EXPERIENCE

§ 37 - CHOIX DE L'AZOTE.

Le choix de l'azote pour la mise au point de notre appareillage repose sur le critère pratique le plus simple : il est le gaz quasi inerte le plus commun donc le plus facile à se procurer en grandes quantités.

En toute rigueur sa molécule diatomique n'est certainement pas la sphère idéale des gaz théoriques étudiés dans la première partie. De même la symétrie sphérique totale de l'interaction de deux molécules n'est pas réalisée pour l'azote. Nous admettrons cependant en première approximation ces hypothèses de sphéricité et nous supposerons que les potentiels de sphères rigides, de Herzfeld, de Lennard-Jones, $\exp^{-6}$, $\exp$ -répulsif sont admissibles pour l'azote.

Dans le cas du potentiel de sphères rigides, l'hypothèse de sphéricité a été validée en grande partie par CHEN & Coll. (1969). Ils concluent de leurs travaux sur des molécules rigides de forme sphéro-cylindrique¹⁾ que pour ce potentiel la forme des molécules est assez peu importante lorsqu'on se trouve loin des transitions de phases²⁾; ceci parce que les propriétés d'état sont en l'absence d'interaction, surtout sensibles au volume des molécules.

1) cf. § 47.

2) seulement solide fluide pour ce modèle d'interaction (prévue par les calculs de dynamique moléculaire (ALDER et WAINWRIGHT (1960))).

Pour les autres potentiels, on peut appuyer l'approximation de sphéricité sur l'accord entre les seconds coefficients du viriel théoriques et expérimentaux qui sont obtenus avec diverses formes de molécules et pour un même type d'interaction. La fig. 18 reproduit les valeurs des seconds coefficients obtenus avec l'interaction de Lennard-Jones pour des molécules sphériques (d'après HIRSCHFELDER § Coll. (1954-h) et SHERWOOD & Coll. (1964-a)) et pour des molécules sphéro-cylindriques (d'après KIHARA (1963) et SWEET & Coll. (1967)). Les valeurs expérimentales sont empruntées à HOLBORN et OTTO (1925), MICHELS & Coll. (1951) et WITONSKY (1963).

On constate ainsi que dans la zone de température qui nous concerne l'influence de la non sphéricité est faible mais non négligeable. Cela autorise l'hypothèse de la sphéricité tout en confirmant le caractère approximatif.

Sur cette figure nous avons également reporté les valeurs du deuxième coefficient théorique pour le potentiel de Herzfeld dans le seul cas des molécules sphériques (d'après KIHARA (1953) et SHERWOOD & coll. (1964-a)), aucune étude n'ayant été faite, à notre connaissance, avec des molécules sphéro-cylindriques. On peut remarquer, en l'absence de preuves plus directes, que l'approximation de sphéricité peut être considérée ici comme légèrement meilleure que pour le potentiel de Lennard-Jones dans la mesure où les résultats sont un peu plus proches de la réalité.

§ 38 - PARAMETRES DE REDUCTION.

Grâce au principe de l'équivalence mécanique (cf § 4-d) l'équation d'état écrite en paramètres réduits (par rapport aux constantes σ et ϵ du potentiel $\varphi(r) = \epsilon f(\frac{r}{\sigma})$) ne dépend que de la nature de la fonction potentielle. C'est ce qui permet aux résultats de la théorie d'être généraux. Ainsi par exemple les coefficients du développement de Mayer s'écrivent quels que soient le gaz et le potentiel :

$$B = b_0 B^* (T^*)$$

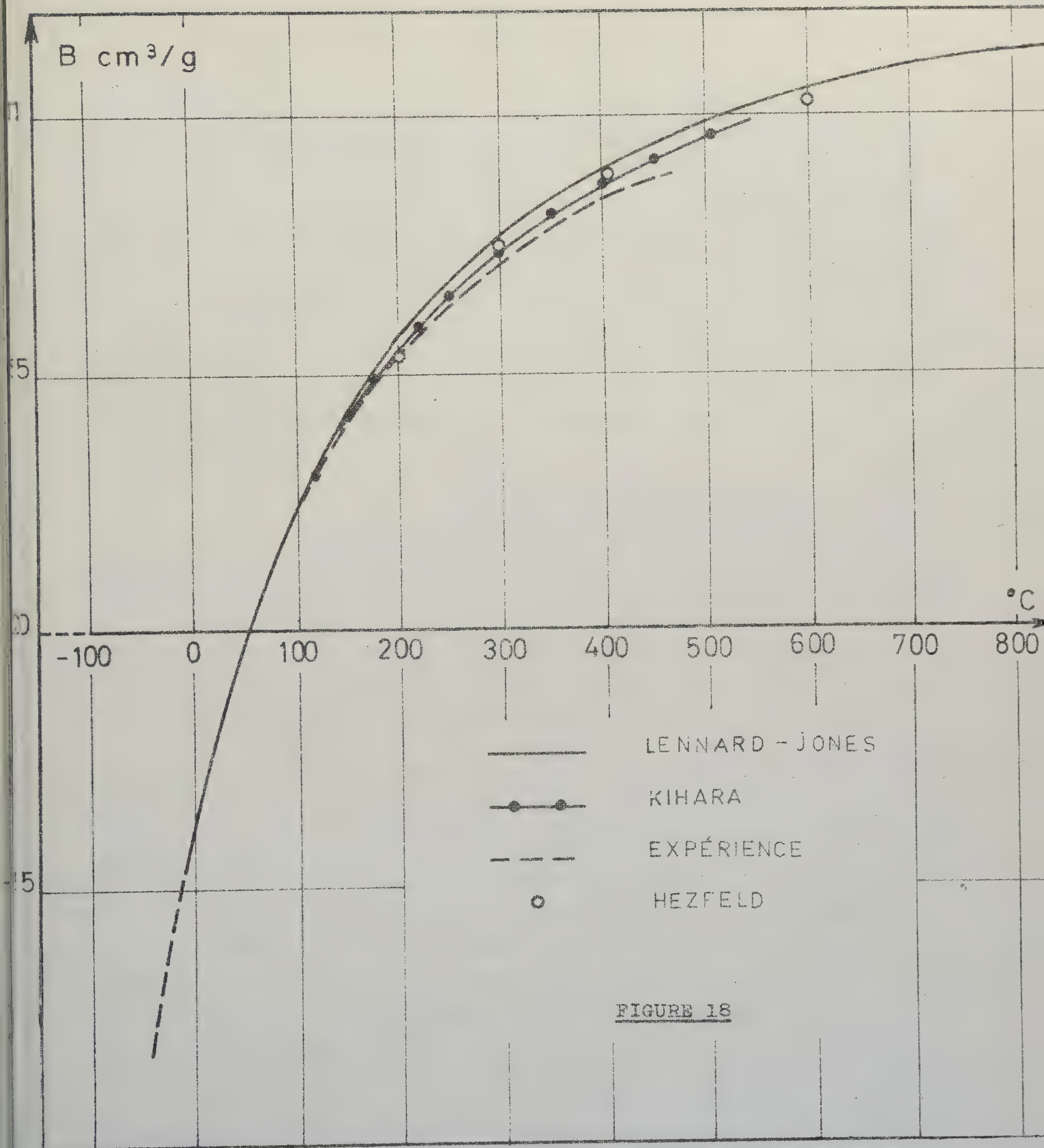


FIGURE 18

$$C = b_0^2 C^* (T^*)$$

$$D = b_0^3 D^* (T^*) \quad \text{avec } b_0 = \frac{2}{3} \pi N \sigma^3, \quad T^* = \frac{kT}{\epsilon} \text{ et } B^*, C^*,$$

.....

D^* sont les coefficients réduits obtenus par le calcul des diverses intégrales de constellations (cf § 6).

Comme nous l'avons mentionné au § 7 l'ajustement des paramètres pour les divers potentiels se fait le plus couramment par le second coefficient du viriel. Plus précisément on donne à ces paramètres les valeurs qui font coïncider le mieux possible le deuxième coefficient du viriel théorique et le deuxième coefficient du viriel expérimental. Ceci pour plusieurs raisons : la première est la simplicité et la rigueur des expressions théoriques¹⁾ de ce deuxième coefficient. La seconde est que sur le plan expérimental, le deuxième coefficient est de tous, celui qui est accessible avec le moins d'erreur possible lorsqu'on dispose de données suffisamment précises à basses densités. Ajoutons que l'approximation d'additivité est dans les meilleures conditions de sa validité lorsqu'aux densités faibles le deuxième coefficient, correspondant aux constellations de deux molécules, est le seul à être pris en considération dans le développement du viriel.

Il est important de noter que cette détermination avec seulement le deuxième coefficient du viriel n'est possible qu'en raison des formes analytiques prédéterminées de ces potentiels; c'est à dire parce qu'on est seulement amené à ajuster un ou deux paramètres de ces expressions analytiques. En effet KELLER et ZUMINO (1959) ont montré que par le deuxième coefficient du viriel la forme de la partie positive seulement de ces potentiels pouvait être déterminée. Pour la partie négative, lorsqu'elle existe, ils ont prouvé qu'on ne peut avoir accès qu'à la profondeur du puits correspondant.

1) elles ont une forme algébrique pour la plupart des potentiels

Nous avons dans ce qui suit choisi les paramètres déterminés par SHERWOOD et PRAUSNITZ (1964-a). En effet ces auteurs sont ceux ayant utilisé le plus grand nombre de données sur le domaine de température le plus large. En outre, leur procédé de calcul consistant à ajuster par la méthode des moindres carrés, les deuxièmes coefficients théoriques sur les coefficients expérimentaux, a un caractère moins aléatoire que la méthode à deux points de contact (HIRSCHFELDER (1954-1)).

§ 39 - COEFFICIENTS EXPERIMENTAUX DU DEVELOPPEMENT DU VIRIEL.

L'importance du développement du viriel en tant qu'équation d'état est apparue mainte fois dans la première partie de ce mémoire; en particulier les résultats de la théorie des intégrales de constellation de Mayer se traduisent par les valeurs des divers coefficients de ce développement. Il apparaît donc naturel d'opérer à ce niveau la comparaison entre la théorie et l'expérience. On se heurte malheureusement à une importante difficulté: la détermination des coefficients du viriel à partir des données P, ρ, T de l'expérience. D'un point de vue mathématique, la définition de ces coefficients est simple : ils sont les coefficients d'un développement en série de Taylor-Mac Laurin de la fonction $Z = \frac{P}{\rho RT}$ au voisinage de $\rho = 0$. C'est à dire que les coefficients que l'on détermine à partir des données expérimentales doivent obéir aux relations

$$B = \lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{\partial Z}{\partial \rho} \quad C = \lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 Z}{\partial \rho^2} \quad D = \lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{1}{3!} \frac{\partial^3 Z}{\partial \rho^3} \quad \text{etc ...}$$

Cette série qui doit évidemment être convergente ne peut en pratique être illimitée et doit être arrêtée au terme dont l'apport devient négligeable devant la précision expérimentale; le polynôme correspondant est l'approximation de cette série. Il est certes

possible¹⁾ d'exprimer sous forme de polynômes la fonction qui relie avec la meilleure précision les données expérimentales. De ces polynômes celui qui sera le véritable développement du viriel devra avoir des coefficients qui soient : (i) invariables lorsque, pour un degré constant le nombre des données expérimentales augmente, (ii) invariables lorsque, pour un nombre de données constant le degré du polynôme augmente. Une vérification de la valeur de ces coefficients est alors possible car ils doivent être liés aux coefficients B_P , C_P , D_P , ... du développement du viriel en pression²⁾ par les relations :

$$B = B_P = B$$

$$C = B_P^2 + C_P RT$$

$$D = D_P RT + 3 B_P C_P RT + B_P^3$$

...

Ces coefficients B_P , C_P , D_P , ... sont eux-mêmes obtenus suivant les mêmes critères que B , C , D , Il faut ajouter, lorsqu'elle est possible, la vérification que constitue le critère d'HOLLERAN (1968) (il s'agit d'une relation entre les coefficients du viriel sur la ligne de Boyle).

LEVELT-SENGERS (1968) a étudié d'un point de vue statistique cette détermination des coefficients expérimentaux. Ses conclusions généralisent les travaux de BERGEON (1958), MICHELS et coll. (1960), HALL et CANFIELD (1967) et VUKALOVICH & coll. (1967) qui ont étudié des cas précis de recherche de ces coefficients par l'ajustement de polynômes sur des données expérimentales.

1) les isothermes expérimentales des gaz sont en effet continues donc intégrables et par suite admettent une approximation quadratique moyenne sous forme d'un polynôme.

2) il s'écrit $PV = RT + B_P P + C_P P^2 + D_P P^3 + \dots$

Levelt-Sengers a, en particulier, montré que la détermination des coefficients du viriel peut être améliorée autrement que par l'augmentation de la précision et du nombre des données expérimentales. Elle doit se faire par un processus d'itération. Chaque coefficient correspond à un domaine de valeurs expérimentales le plus grand possible compte tenu de la précision des mesures. Ces données doivent être régulièrement espacées ou mieux, légèrement resserrées vers les plus basses densités de cet intervalle¹⁾. Le polynôme ajusté doit être, en outre, du degré le plus élevé possible qui soit compatible avec le domaine des valeurs disponibles. A cela, il faut ajouter que la connaissance du premier coefficient quand elle est possible, améliore sensiblement les résultats. En revanche, l'extrapolation de la densité vers zéro est à proscrire si on ne dispose pas du premier coefficient et est très déconseillée lorsque ce dernier existe.

Le tableau V donne quelques résultats de l'application de ces critères à la détermination des premiers coefficients lorsque le premier d'entr'eux a été préalablement fixé.

§ 40 - DETERMINATION DES COEFFICIENTS EXPERIMENTAUX DU VIRIEL A PARTIR DE NOS RESULTATS.

Les considérations précédentes montrent que notre domaine expérimental (cf tableau II) apparaît assez peu adapté à la détermination des premiers coefficients (B, C, D), ce qui exclut celle des coefficients suivants (E, F). Une solution possible serait d'utiliser, à basse densité les données de Saurel, ce qui expérimentalement est cohérent puisqu'elles ont été obtenues par le même procédé expérimental et qu'elles se raccordent assez bien aux nôtres. Nous ne l'avons pas adoptée car ces données ne remplissent pas, elles-mêmes, entièrement les critères précédents²⁾. En outre, elles ne nous

1) pour B il y a en plus intérêt à augmenter la précision des données vers le haut de l'intervalle.

2) Saurel, lui-même, n'a pas déterminé le second coefficient pour cette raison.

		Cas où la précision des mesures est de l'ordre de 10^{-3}	Cas où la précision des mesures est de l'ordre de 10^{-4}
B	limite max. du domaine de densité	0,02 g/cm ³ b)	0,002 g/cm ³ c)
	reproductibilité max. a)	0,04 %	0,004 %
C	limite max. du domaine de densité	0,2 g/cm ³ d)	0,02 g/cm ³ b)
	reproductibilité max. a)	0,2 %	0,02 %
D	limite max. du domaine de densité	0,2 g/cm ³ d)	0,02 g/cm ³ b)
	reproductibilité max. a)	1 %	0,1 %

- a) elle n'est valable que pour 20 valeurs expérimentales au moins par isotherme, dans le cas contraire, elle décroît très rapidement.
- b) quelques dizaines de bars.
- c) quelques bars.
- d) quelques centaines de bars.

T A B L E A U V

permettraient pas de calculer les coefficients à 800°C (raccordement discutable) 900 et $1\,000^{\circ}\text{C}$ (pas de données).

A ce qui précède s'ajoutent un certain nombre d'autres raisons qui nous ont amené à éviter le calcul des coefficients du viriel; c'est à dire à choisir une autre voie de confrontation avec la théorie.

1°) Sur le plan de l'application pratique la connaissance des coefficients $B, C, D, \dots$ est d'un intérêt relativement limité. En ce qui concerne l'équation d'état, ils ne présentent aucun avantage sur la connaissance du facteur de compressibilité. Ils obligent en effet à passer par le calcul d'un développement pour résoudre le problème le plus courant : déterminer à une température quelconque la densité correspondante à une valeur donnée de la pression ou inversement. A cela il faut ajouter le calcul des coefficients eux-mêmes, par les relations du § précédent lorsqu'on ne dispose pas du développement adapté¹⁾.

Pour le calcul des grandeurs dérivées de l'équation d'état, des polynômes spécifiques à chaque cas peuvent donner des résultats plus précis que le développement du viriel dans la mesure où ils relient les données expérimentales avec plus de précision. En revanche les coefficients du viriel présentent, eux, un caractère plus général qui est parfois intéressant dans le déroulement des calculs.

2°) Sur le plan théorique, la confrontation des coefficients d'ordre élevé, non seulement nécessite la connaissance des premiers coefficients mais en plus, présente certaines ambiguïtés.

1) par exemple pour calculer la densité à une pression donnée le développement en pression est plus utile que celui en densité car ce dernier conduirait à résoudre une équation du 2, 3, 4 degré.

a) Le paramètre $b_0^{1)}$ intervient dans ces coefficients à un degré de plus en plus élevé (second degré pour le troisième, troisième degré pour le quatrième etc). Aussi l'incertitude sur ce paramètre²⁾ peut non seulement déplacer l'ensemble des valeurs du coefficient considéré mais encore en modifier la forme. A ceci s'ajoute le fait que la précision des coefficients expérimentaux d'ordre élevé diminue très rapidement.

b) le groupement statistique en constellations de 2, 3, 4, ... molécules du développement de Mayer a un caractère d'approximation qui n'est admissible qu'en moyenne. Aussi peut on se demander jusqu'à quel point faut-il exiger la coïncidence des coefficients correspondants avec les coefficients du développement expérimental ? Il est impossible de répondre. Il apparaît plutôt nécessaire de comparer en premier lieu l'effet total de ces diverses constellations sur l'équation d'état du fluide prise dans son ensemble.

c) La signification des coefficients théoriques apparaissant plus statistique que physique, comment séparer, surtout pour les coefficients d'ordre élevé, l'effet de la non additivité des paires de celui dû aux influences des diverses constellations entr'elles³⁾.

§ 41 - NOTRE METHODE DE CONFRONTATION THEORIE-EXPERIENCE.

Ce qui précède nous a conduit à confronter directement les valeurs expérimentales du coefficient de compressibilité Z , soit Z_{ex} , à ses valeurs théoriques, Z_{th} . Ceci :

1°) évite de subordonner la confrontation de la théorie des gaz denses à l'existence des premiers coefficients du viriel expérimentaux, c'est à dire à l'existence de données nombreuses et

1) égal, rappelons le, à $\frac{2}{3} \pi N \sigma^3$

2) elle est couramment de 3 à 5 %.

3) l'existence des configurations non disjointes n'étant qu'une hypothèse (cf. § 5).

précises à basse densité,

2°) permet de conserver à la théorie son caractère statistique global,

3°) évite d'ajouter aux données expérimentales de P, ρ, T des erreurs dues à certains calculs; pour sa part le calcul de Z_{th} ne crée aucune difficulté ni erreur supplémentaires.

Une question importante à propos de cette confrontation est de savoir quelles sont les limites admissibles pour l'écart entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques. En toute rigueur cela n'est qu'une pure convention. Nous avons arbitrairement choisi cette limite comme étant l'écart maximum entre le deuxième coefficient expérimental et les différentes valeurs du deuxième coefficient théorique calculé pour les divers potentiels possibles au cours de la détermination des constantes de forces de ces potentiels. Elle est ainsi dans le cas de l'azote de 5% (SHERWOOD (1964-a)). Il nous est apparu, en effet, raisonnable, d'exiger pour Z_{th} et Z_{ex} un accord du même ordre que celui qui est obtenu par le contact forcé entre la théorie et l'expérience. Ce critère est d'ailleurs peu sévère dans la mesure où toute donnée de P, ρ, T dont l'incertitude dépasse plusieurs pour-cent n'est pratiquement d'aucune utilité, même en première approximation. De plus, cette valeur de 5% sur Z correspond pour le développement du viriel à une erreur qui dépasse de beaucoup 5% sur chacun des termes de la série puisque le premier terme est exact et que les suivants interviennent de moins en moins lorsque leur ordre s'élève.

Il va de soi que la méthode d'ajustement des paramètres par la coïncidence des seconds coefficients du viriel exige pour toute confrontation valable de la théorie à l'expérience que l'on sorte de la zone où l'influence du deuxième coefficient est prépondérante. Compte tenu du critère précédent, cela correspond dans notre cas à $C\rho^2 + D\rho^3 + E\rho^4 + \dots \geq \frac{5}{100}Z$, soit $0,15 \text{ g/cm}^3$ sur notre domaine de température. C'est évidemment en cela que l'intérêt de données expérimentales à densités élevées trouve sa justification essentielle.

CHAPITRE XIV

THEORIE DU DEVELOPPEMENT DE MAYER

Il n'existe aucun critère bien défini qui en s'ajoutant aux remarques du § 37 permette de faire correspondre un modèle de potentiel à un gaz donné. C'est pourquoi nous avons dans ce qui suit, confronté nos résultats aux principaux modèles admissibles pour un gaz non polaire comme l'azote.

§ 42 - POTENTIEL DE SPHERES RIGIDES.

En utilisant les valeurs des coefficients B, C, D, E, F, G extraites des références du tableau I, nous avons calculé le facteur de compressibilité théorique pour ce potentiel. Le premier coefficient b_0 est, suivant l'usage, donné par la théorie cinétique des gaz (HIRSCHFELDER (1954-j¹)). La comparaison avec nos valeurs expérimentales - tableau VI - montre une divergence profonde. Il est courant d'admettre que ce fait est normal puisque ce modèle néglige les attractions moléculaires et schématise les répulsions. On considère plutôt ce potentiel comme applicable à des températures très élevées pour des densités assez faibles, c'est à dire lorsque les énergies cinétiques sont relativement grandes devant les énergies potentielles d'interaction. Or, l'allure des isothermes expérimentales représentées en coordonnées PV, P d'Amagat est en contradiction à la fois avec notre confrontation et sa justification qualitative. En effet au dessus de la température de Boyle, ces courbes peuvent en première et assez raisonnable approximation être assimilées à des droites (fig. 19¹) c'est à dire satisfaire

1) données ici à titre d'exemple car les courbes évoquées sont celles tracées à grande échelle.

FACTEURS DE COMPRESSIBILITE. Z, THEORIQUES ET EXPERIMENTAUX POUR L'ISOTHERME 200°C

ρ g/cm ³	Ex	SR(1)	SR(2)	HZ	HZ corrigé	LJ(1)	LJ(2)	exp-6	Kh	Kh corrigé
0,10	1,0720	1,2770	1,1530	1,0650	1,0657	1,0765	1,0635	1,0790	1,0560	1,0580
0,15	1,1255	1,4505	1,2405	1,1065	1,1085	1,1320	1,1075	1,1397	1,0935	1,0980
0,20	1,1820	1,6536	1,3360	1,1552	1,1588	1,2010	1,1617	1,2140	1,1375	1,1440
0,25	1,2488	1,8910	1,4407	1,2110	1,2167	1,2878	1,2270	1,3027	1,1878	1,2003
0,30	1,3363	2,1700	1,5555	1,2750	1,2830	1,3932	1,3054	1,4050	1,2440	1,2625
0,35	1,4502	2,5005	1,6814	1,3470	1,3580	1,5200	1,3984	1,5217		
0,40	1,5910	2,8900	1,8198	1,4280	1,4425	1,6740	1,5080	1,6520		
0,45	1,7560	3,3510	1,9718	1,5185	1,5367	1,8550	1,6364	1,7960		
0,50	1,9455	3,8985	2,1392	1,6187	1,6413	2,0700	1,7857	1,9550		
0,55	2,1645	4,5485	2,3235	1,7293	1,7565	2,3220	1,9584	2,1275		
0,60	2,4258	5,3215	2,5270	1,8507	1,8833	2,6150	2,1571			
0,65	2,7440	6,2400	2,7513	1,9835	2,0217	2,9550	2,3845			
0,70	3,1212	7,3325	2,9990	2,1282	2,1725	3,3450	2,6435			
0,75	3,5217	8,6290	3,2730	2,2853		3,7920	2,9372			
0,80	3,8274	10,1665	3,5760	2,4552		4,3000	3,2688			

voir la légende sous le tableau de l'isotherme 1 000°C

FACTEURS DE COMPRESSIBILITE Z, THEORIQUES ET EXPERIMENTAUX POUR L'ISOTHERME 600°C										
ρ g/cm ³	Ex	SR(1)	SR(2)	H _Z	H _Z corrige	LJ(1)	LJ(2)	Exp-6	Kh	Kh corrige
0,10	1,1200	1,2770	1,1530	1,1155	1,1160	1,1230	1,1040	1,1250	1,1127	1,1137
0,15	1,1818	1,4505	1,2405	1,1840	1,1850	1,2000	1,1690	1,2060	1,1787	1,1810
0,20	1,2622	1,6535	1,3360	1,2607	1,2625	1,2900	1,2454	1,3015	1,2510	1,2555
0,25	1,3580	1,8910	1,4407	1,3465	1,3490	1,3950	1,3356	1,4090	1,3300	1,3365
0,30	1,4920	2,1700	1,5555	1,4420	1,4460	1,5150	1,4420	1,5300	1,4155	1,4250
0,35	1,6440	2,5005	1,6814	1,5480	1,5535	1,6550	1,5670	1,6635		
0,40	1,7900	2,8900	1,8198	1,6652	1,6723	1,8150	1,7135	1,8095		
0,45	1,9315	3,3510	1,9718	1,7946	1,8035	2,0000	1,8838			
0,50	2,090	3,8985	2,1392	1,9368	1,9480	2,1220	2,0810			
0,55	2,2772	4,5485	2,3235	2,0926	2,1060	2,4536	2,3080			
0,60	2,4875	5,3215	2,5270	2,2678	2,2787	2,7285	2,5675			
0,65	2,7360	6,2400	2,7513	2,4480	2,4670	3,0400	2,8633			
0,70	3,0620	7,3325	2,9990	2,6493	2,6710	3,3925	3,1985			

Légende sous le tableau de l'isotherme 1 000°C

ISOTHERME 800°		
ρ g/cm ³	Ex	Ex-rep.
0,10	1,1160	1,1195
0,15	1,1885	1,1910
0,20	1,2965	1,2712
0,25	1,4200	1,3612
0,30	1,5550	1,4620
0,35	1,6755	1,5740
0,40	1,7985	1,6987
0,45	1,9298	1,8365
0,50	2,0800	1,9888
0,55	2,2560	2,1560

Voir légende sous le tableau de l'isotherme 1 000°C

T A B L E A U VI (Suite)

FACTEURS DE COMPRESSIBILITE Z, THEORIQUES ET EXPERIMENTAUX POUR L'ISOTHERME 1 000°C

ρ g/cm ³	Ex	S.R. (1)	S.R.(2)	H _Z	H _Z corrige	LJ(1)	LJ(2)	exp-6	Exp-rep	Kh	Kh corrige
0,15	1,2765	1,4505	1,2405	1,2118	1,2124	1,2145	1,1800	1,2209	1,1910	1,2040	1,2055
0,20	1,3535	1,6535	1,3360	1,2990	1,300	1,3070	1,2550	1,3187	1,2710	1,2845	1,2875
0,25	1,4755	1,8910	1,4407	1,3959	1,3975	1,4120	1,3389	1,4290	1,3600	1,3715	1,3761
0,30	1,5940	2,1700	1,5555	1,5053	1,5056	1,5320	1,4328	1,5510	1,4570	1,4650	1,4715
0,35	1,7010	2,5005	1,6815	1,6221	1,6253	1,6685	1,5378	1,6852	1,5655		
0,40	1,8100	2,8900	1,8200	1,7532	1,7573	1,8230	1,6550		1,6855		
0,45	1,9310	3,3510	1,9720	1,8973	1,9025	1,9980	1,7860		1,8175		
0,50	2,0635	3,8985	2,1390	2,0553	2,0617	2,1960	1,9315		1,9625		
0,55	2,2185	4,5485	2,3235	2,2280	2,2358	2,4192	2,0936		2,1210		

Ex, d'après nos mesures - SR, cas du potentiel de sphères rigides avec deux choix possibles, (1) et (2), de la constante b_0 (cf § 42 et 49) - LJ, cas du potentiel de Lennard-Jones avec b_0 extrait du second coefficient du viriel, (1), et de la viscosité, (2) (cf § 44 et 52) - Ex-6, cas du potentiel exponentiel-6 - Ex-Rep, cas du potentiel exponentiel répulsif Kh, cas du potentiel de Kihara - Kh et H_Z corrigés, corrections de la non additivité des potentiels de paires (cf § 59)

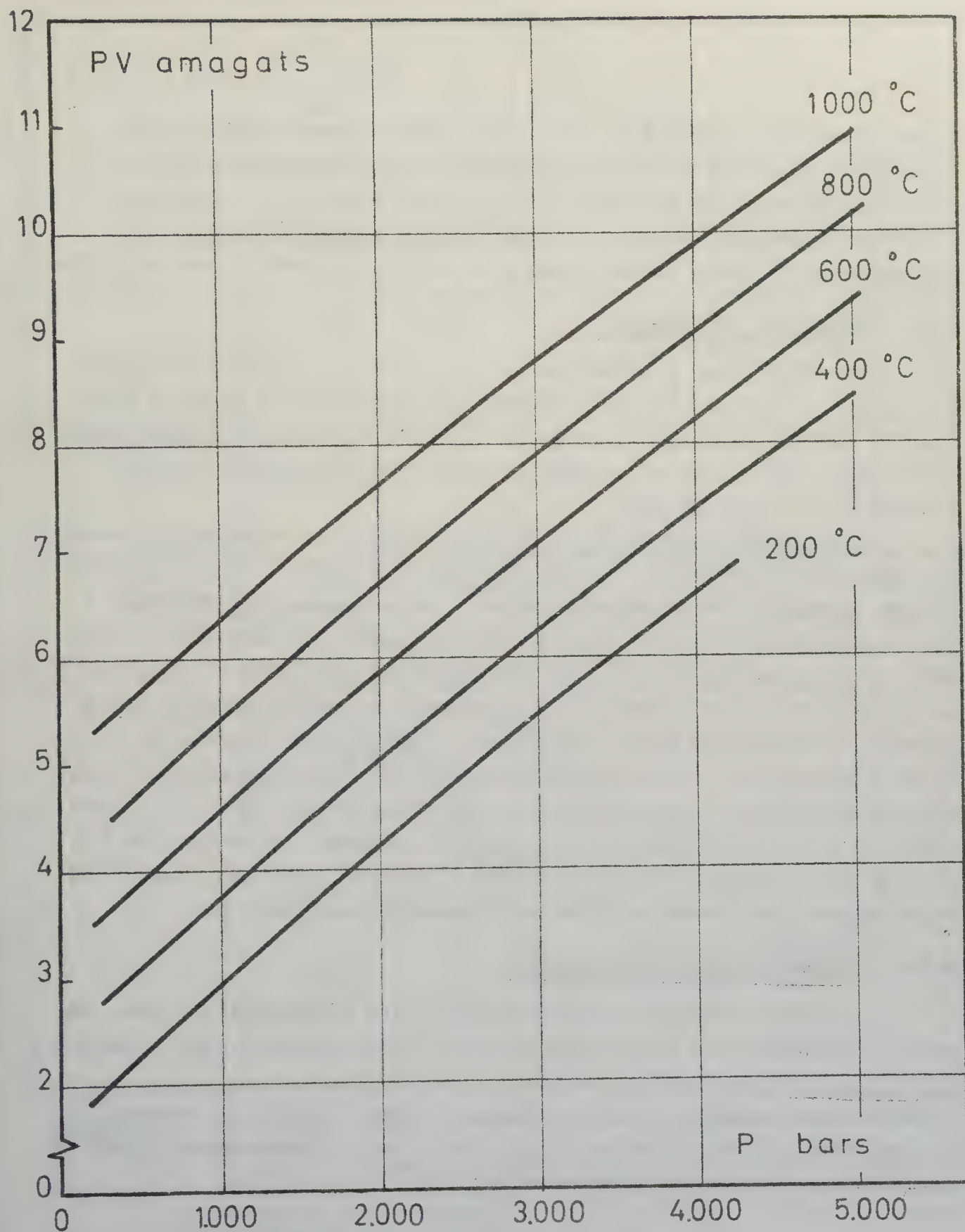


FIGURE 19

à une équation du type $P(V - b) = RT$. Aussi l'approximation par un développement en densité indépendant de la température comme l'est l'équation des sphères rigides, doit donner des résultats acceptables même à densités élevées contrairement à ce que nous venons de voir. Nous reviendrons plus loin sur cette divergence.

§ 43 - POTENTIEL DE HERZFELD.

Ce modèle, par l'existence de son puits de potentiel, est vis à vis de la réalité une amélioration du potentiel de sphères rigides. Il permet par exemple de prévoir les deux phases liquide, gaz et le point critique, alors que le potentiel de sphères rigides n'admet qu'un seul fluide¹⁾.

Nous avons calculé B, C, D et Z_{th} avec les paramètres donnés par SHERWOOD (1964-a) : $\sigma = 3,277 \text{ \AA}$, $\lambda = 1,58$, $\epsilon/k = 95,2^\circ K$, et les valeurs théoriques données par les auteurs cités tableau I. Les résultats, tableau VI et fig. 20, montrent une très importante amélioration par rapport à ceux obtenus avec les sphères rigides. Si la confrontation est limitée par le manque de coefficient d'ordre élevé, il faut noter que l'écart avec l'expérience diminuera²⁾ lorsqu'on disposera de termes supplémentaires au développement. Il faut d'ailleurs ajouter que le quatrième coefficient lui-même doit être amélioré car il n'a pas été calculé pour toutes les valeurs de λ , et l'accord entre les divers auteurs n'est pas très bon; aussi les valeurs que nous avons utilisé sont assez approximatives.

& 44 - POTENTIEL DE LENNARD-JONES.

Il est le plus utilisé des potentiels intermoléculaires, en particulier avec les coefficients 6-12, non seulement pour l'aspect

1) avec une transition solide fluide du type "fusion de cristal".

2) les coefficients d'ordre élevé étant positif pour notre gamme de température (ROWLINSON (1963-a et b))....

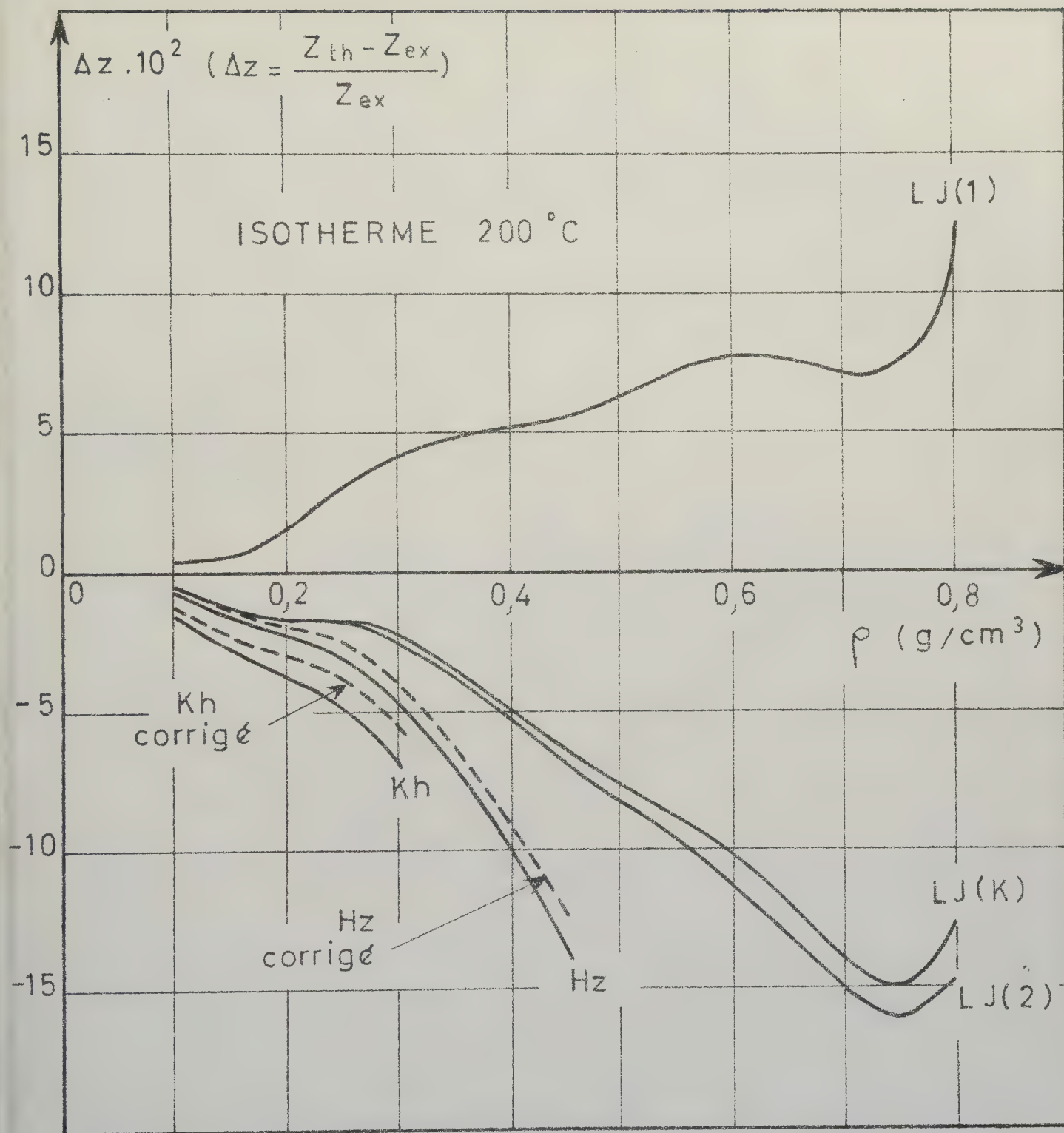


FIGURE 20 : Comparaison entre la théorie du développement de Mayer et nos résultats

- Hz, cas du potentiel de Herzfeld - LJ, cas du potentiel de Lennard-Jones avec b_0 extrait du second coefficient du viriel, (1), et de la viscosité, (2) - LJ(K) cf. § 53 - Kh, cas du potentiel de Kihara - Kh et Hz corrigés cf. § 59.

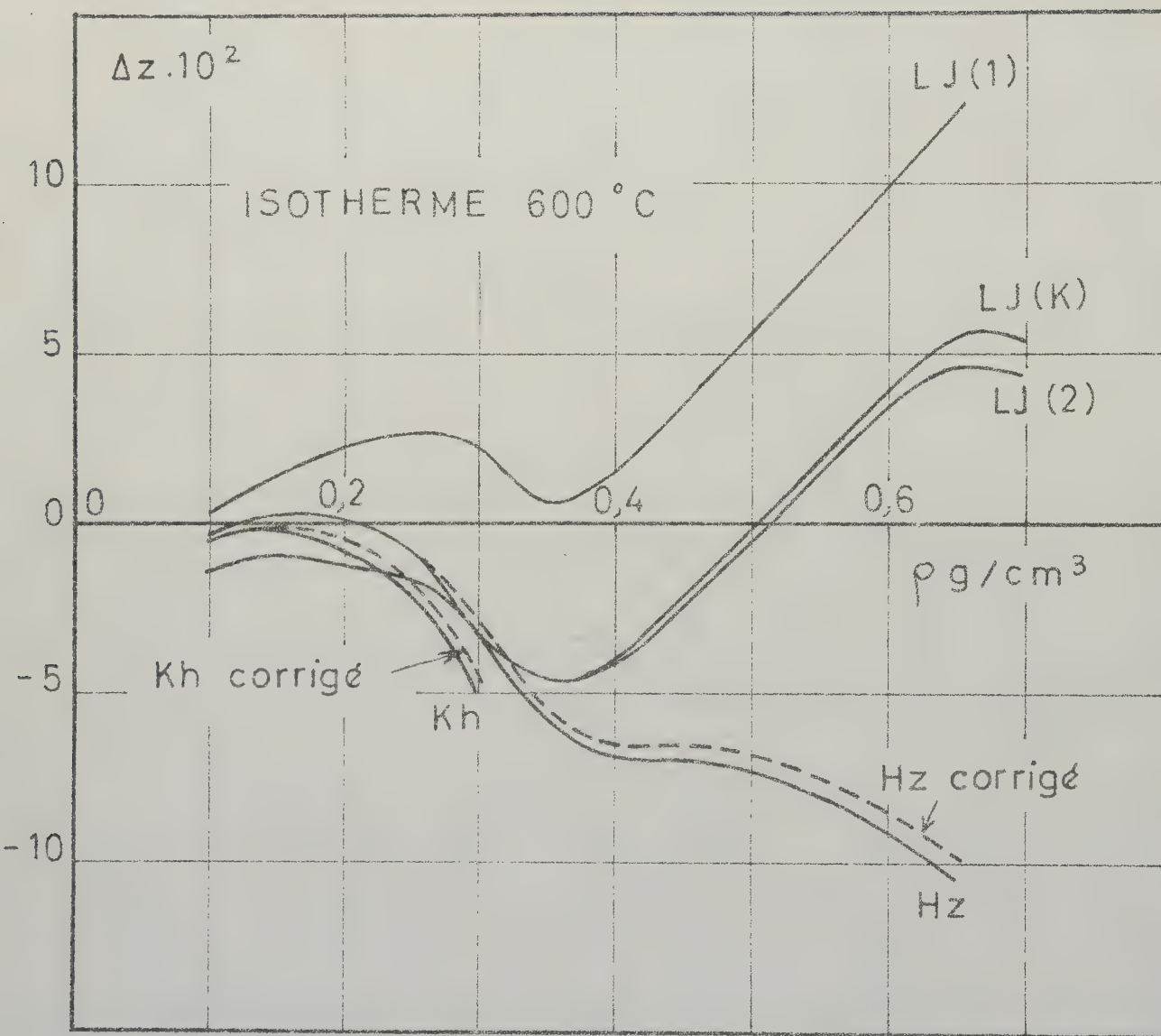


FIGURE 20 (suite) : - même légende que pour l'isotherme 200°C -

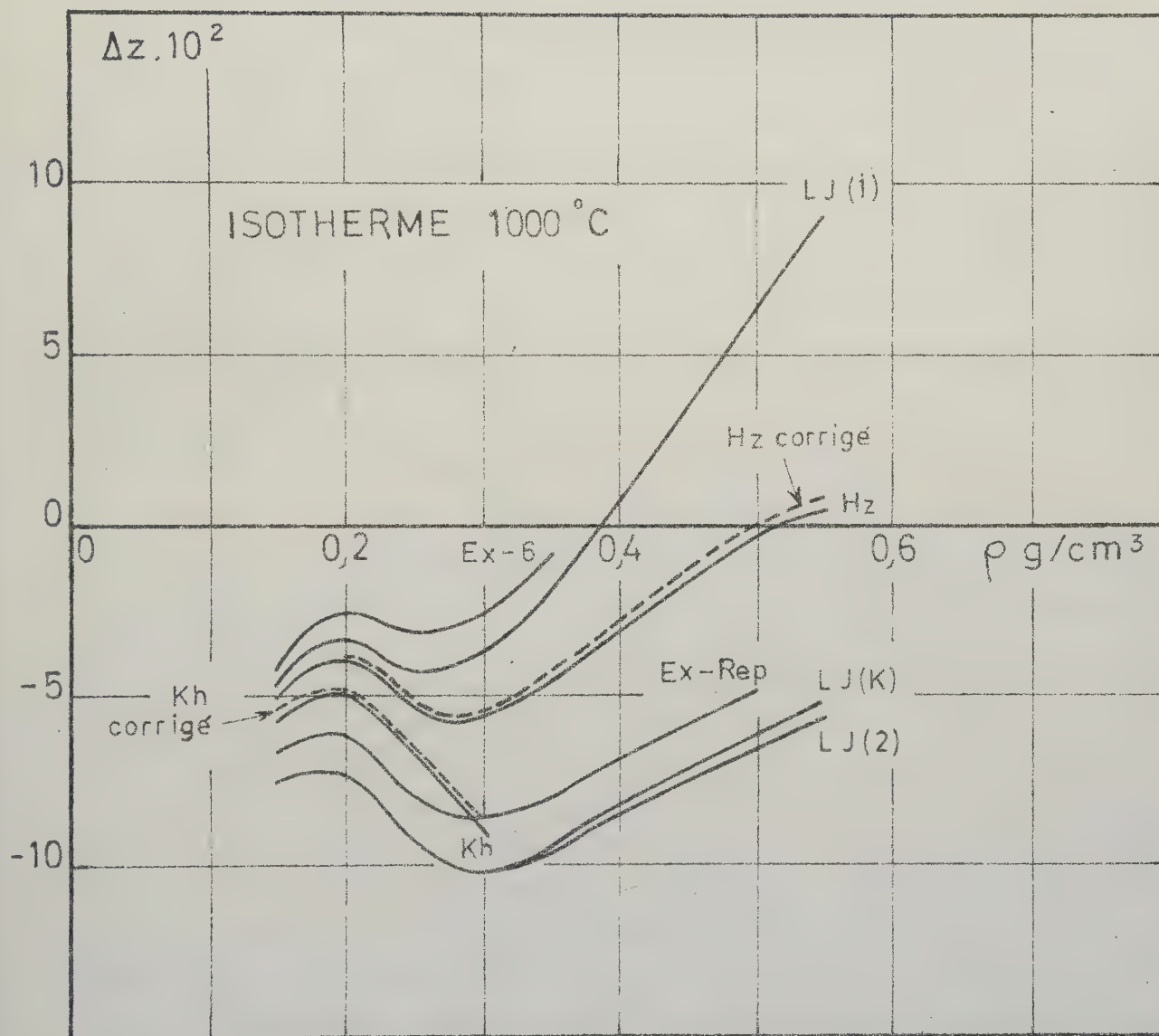


FIGURE 20 (suite) : - Ex-6, cas du potentiel exponentiel-6 - Ex-Rep, cas du potentiel exponentiel-répulsif.

plus réaliste de sa forme mais pour les résultats intéressants qu'il a pu fournir, dans certains cas particuliers, dans le calcul des propriétés d'un grand nombre de fluides.

Le facteur de compressibilité correspondant a été calculé à partir de $\epsilon/k = 95,2^\circ$ et $\sigma = 3,745 \text{ \AA}$ et les valeurs des références du tableau I. La comparaison à l'expérience (tableau VI et courbes LJ(1) de la fig. 20) conduit ici à deux remarques essentielles :

- l'accord n'est en aucun cas meilleur que celui obtenu avec le potentiel de Herzfeld,

- à densité élevée les valeurs de Z_{th} sont trop grandes, ce qui est une divergence grave puisqu'à haute densité il est en plus nécessaire d'ajouter des termes supplémentaires. Ce dernier point est en accord avec les constatations de SAUREL (1958) à propos du troisième coefficient du viriel pour ce potentiel : à toutes températures, ses valeurs sont plus élevées que celles du coefficient expérimental.

§ 45 - POTENTIEL DE BUCKINGHAM MODIFIÉ OU EXP 6.

C'est un potentiel qui devrait être encore plus près de la réalité que les précédents. En effet, la partie répulsive qu'il comporte s'exprime en $\exp-f(r)$ conformément aux résultats des calculs des forces répulsives en mécanique quantique où interviennent les recouvrements des nuages électroniques d'atomes¹⁾. Malheureusement le nombre limité de coefficients dont on dispose restreint la confrontation. Nous avons calculé B et C d'après MASON et RICE (1954) et BERGEON (1958) avec les paramètres proposés par les premiers : $\sigma = 4,04 \text{ \AA}$, $\alpha = 16$, $\epsilon/k = 113,5^\circ\text{K}$. Les valeurs données par SHERWOOD (1964-a) ont été évitées ici car nous ne disposons pas de données sur le troisième coefficient pour la valeur élevée qu'il propose pour le paramètre de raideur ($\alpha = 30$)²⁾.

1) $f(r)$ n'est pas ici une fonction de Mayer mais signifie "fonction de r ".

2) les autres paramètres étant $\sigma = 3,445 \text{ \AA}$ et $\frac{\epsilon}{k} = 160,2^\circ\text{K}$.

L'accord avec l'expérience (tableau VI fig. 20) est très acceptable. Néanmoins le facteur de compressibilité théorique, comme pour le potentiel de Lennard-Jones, amorce une tendance à diverger à haute densité.

§ 46 - POTENTIEL EXPONENTIEL REPULSIF.

Il s'agit d'une forme de potentiel pour les gaz à température élevée, proposé par AMDUR et MASON (1958) qu'ils l'ont supposé uniquement répulsif. Il s'exprime par :

$$\varphi(r) = \varphi_0 e^{-r/r_0}$$

avec pour l'azote $\varphi_0 = 1,35 \cdot 10^4$ eV

$$r_0 = 0,263 \text{ \AA}$$

$$\text{et } 2,4 \leq r \leq 3,6 \text{ \AA}$$

L'accord avec nos résultats (tabl. VI) est raisonnable à 800°C mais plus médiocre à 1 000°C où se manifeste également une légère tendance à diverger par excès à densités élevées.

§ 47 - POTENTIEL DE KIHARA.

Contrairement à tous les potentiels précédents, ce modèle correspond à des molécules qui ne sont pas sphériques. En effet il est aussi aisé d'imaginer des molécules constituées par des objets impénétrables ayant diverses formes que d'imaginer des molécules constituées par des sphères dures. Les formes convexes sont évidemment les plus faciles à admettre, en particulier pour la représentation des molécules relativement simples. ISIHARA (1950-1) a montré comment on pouvait par la géométrie des corps convexes calculer le second coefficient du viriel pour de tels modèles considérés comme rigides et sans interactions. KIHARA (1953-1963) a généralisé cette étude au cas où les molécules agissent entr'elles suivant les forces attractives et répulsives de l'interaction de Lennard-Jones. Pour les molécules diatomiques,

il a adopté un modèle sphéro cylindrique dont le "coeur" est le segment de droite qui joint les centres des deux atomes.



$$l = 2a$$



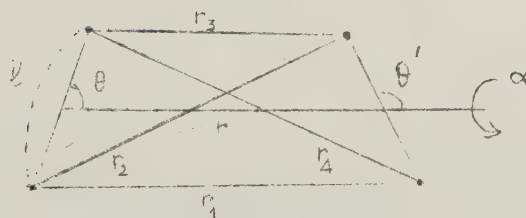
La distance qui intervient dans l'expression de l'interaction est la plus courte distance entre les coeurs de deux molécules. La réalité physique d'un tel modèle est discutable,,surtout pour la complexité qu'il entraîne à propos des processus de collision. Il a cependant le grand mérite d'être une tentative pour étudier l'influence de la non sphéricité des molécules sur les résultats de la mécanique statistique. Cette raison contribue beaucoup à expliquer les bons résultats qu'il donne généralement par rapport à l'expérience (SHERWOOD (1964-a)). Pour l'azote nous avons calculé le développement théorique avec le coefficient B déterminé par KIHARA (1963) et le coefficient C déterminé par SHERWOOD (1964-b), les constantes de forces étant celles données par SHERWOOD (1964-a):

$$\epsilon/k = 139,2 \quad T = 3,526 \text{ }^{\circ}\text{A} \quad a = 0,106$$

La confrontation est comme pour le potentiel exp-6 limitée par le petit nombre des coefficients théoriques disponibles. C'est là une situation à regretter car l'accord semble intéressant sur l'ensemble du domaine de température (tableau VI - fig. 20).

SWEET & coll. (1967) ont étudié ces molécules sphéro cylindriques - ils les nomment "molécules linéaires" en raison de la forme de leur "coeur" - avec un modèle d'interaction à quatre centres¹⁾ qu'ils appellent "diatomique". Ces quatre centres se situent aux extrémités des coeurs, les interactions sont encore du type

1) c'est un cas particulier du potentiel à quatre centres de CORNER (Proc. Roy. Soc. (1948) A 192 275).



Lennard-Jones. Ainsi avec les notations par la figure précédente le potentiel résultant s'écrit

$$\varphi(r, \theta, \theta', \alpha) = \varepsilon \sum_{k=1}^4 \left[\left(\frac{\sigma}{r_k} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_k} \right)^6 \right]$$

Seul le second coefficient du viriel a été calculé avec ce modèle, nous l'avons utilisé au § 37 à propos de la non sphéricité de la molécule d'azote.

On peut donc conclure que, hormis le potentiel de sphères rigides, tous les potentiels examinés donnent d'assez bons résultats sur des domaines limités et que ces résultats deviennent relativement médiocres, voire inacceptables, dès que la densité s'accroît. Le potentiel de Herzfeld, pourtant le plus schématique après les sphères rigides, est celui qui tend à donner les meilleurs résultats. Cette constatation confirme à plus haute température et à plus haute densité, les conclusions de SHERWOOD & coll. (1964-a) suivant lesquelles il est le modèle donnant pour un très grand nombre de gaz des second et troisième coefficient du viriel les plus près possible des valeurs expérimentales. Le fait que ce modèle possède trois constantes ajustables contribue beaucoup à expliquer ce bon comportement.

Dans un tel contexte le choix du meilleur potentiel s'avère difficile ou plutôt ambigu puisque les modèles les plus élaborés qui se veulent donc les plus près de la réalité apparaissent les moins adaptés. A moins que ce soit la théorie elle-même qu'il faille mettre en doute dans la mesure où son caractère approximatif donnerait de mauvais résultats. Il est plus raisonnable d'examiner plus en détail certains aspects du contact entre la théorie et l'expérience tel que nous l'avons établi, et cela avant même d'étendre aux autres théories la confrontation avec nos résultats.

CHAPITRE XV

IMPORTANCE DU CHOIX DES CONSTANTES DE FORCES

La remarque que nous avons faite au § 40 à propos de l'influence du paramètre b_0 sur chaque coefficient du viriel pris individuellement est à priori valable pour le coefficient de compressibilité qui est la somme de la série correspondante. Ce qui revient à dire que le développement du viriel théorique est non seulement un développement en densité mais également un développement en b_0 . C'est là un fait normal puisque ce développement représente les propriétés volumétriques du gaz et que b_0 est lié au volume propre des molécules. L'implication de cette remarque est qu'un choix différent de la constante b_0 remettrait entièrement en cause notre confrontation précédente.

§ 48- NOUVEAU CHOIX DE b_0 DANS LE CAS DES SPHERES RIGIDES.

Pour le potentiel de sphères rigides, la valeur de b_0 retenue provient du diamètre de collision, $b_0 = \frac{2}{3} \pi N \sigma^3$, déterminé par des mesures de viscosité à la température ambiante¹⁾. Un tel choix n'est pas en très bon accord avec les hypothèses fondamentales de la théorie des sphères rigides comme le montrent aisément les quelques considérations suivantes : La détermination du diamètre σ

1) qui d'après la théorie d'Enskog pour les gaz dilués s'écrit

$$\eta = \frac{26,693 \sqrt{MT}}{2 \Omega_{22}} \quad \text{avec} \quad \Omega_{22} = 1 \quad \text{pour les sphères rigides.}$$

à partir de données expérimentales à plusieurs températures révèle une diminution de ce diamètre lorsque la température augmente. L'explication qualitative en est assez facile. Pour le gaz réel, l'énergie cinétique des molécules augmentant avec la température devient plus importante devant l'énergie potentielle répulsive et permet aux molécules de s'approcher à des distances de plus en plus faibles. Il est aisé d'admettre qu'à des températures très élevées, les chocs seront suffisamment violents pour que les molécules se comportent comme des sphères rigides. C'est ce que tend à prouver la courbe de variation de σ avec la température qui à hautes températures, devient asymptotique comme le montre la fig. 21 obtenue avec les valeurs expérimentales de DI PIPPO (1966) et surtout de VASILESCO (1940).

Ce comportement se retrouve dans la variation avec la température du deuxième coefficient du viriel expérimental qui tend à devenir constant à hautes températures¹⁾. Le sens de variation de ce coefficient avec la température-inverse de celui du paramètre b_0 précédent - s'explique puisque ce coefficient s'identifie au co-volume²⁾, c'est à dire au volume du domaine de l'espace qui est inaccessible aux molécules, en raison de la présence de leurs semblables. A basses températures, les forces répulsives réelles sont suffisantes pour éviter à la plupart des sphères d'occupation de se chevaucher (d'autant que la fréquence des chocs est relativement faible). A plus haute température, la probabilité de chevauchement augmente puisque l'énergie cinétique devient plus importante et que la fréquence des chocs est plus élevée. Ainsi en plus

1) plus précisément il est possible qu'il passe par un maximum pour décroître ensuite à plus hautes températures, en fait ce comportement n'a été expérimentalement vérifié que sur l'hélium.

2) $B_P = B_Q = B$ entraîne $P (V - B) = RT$

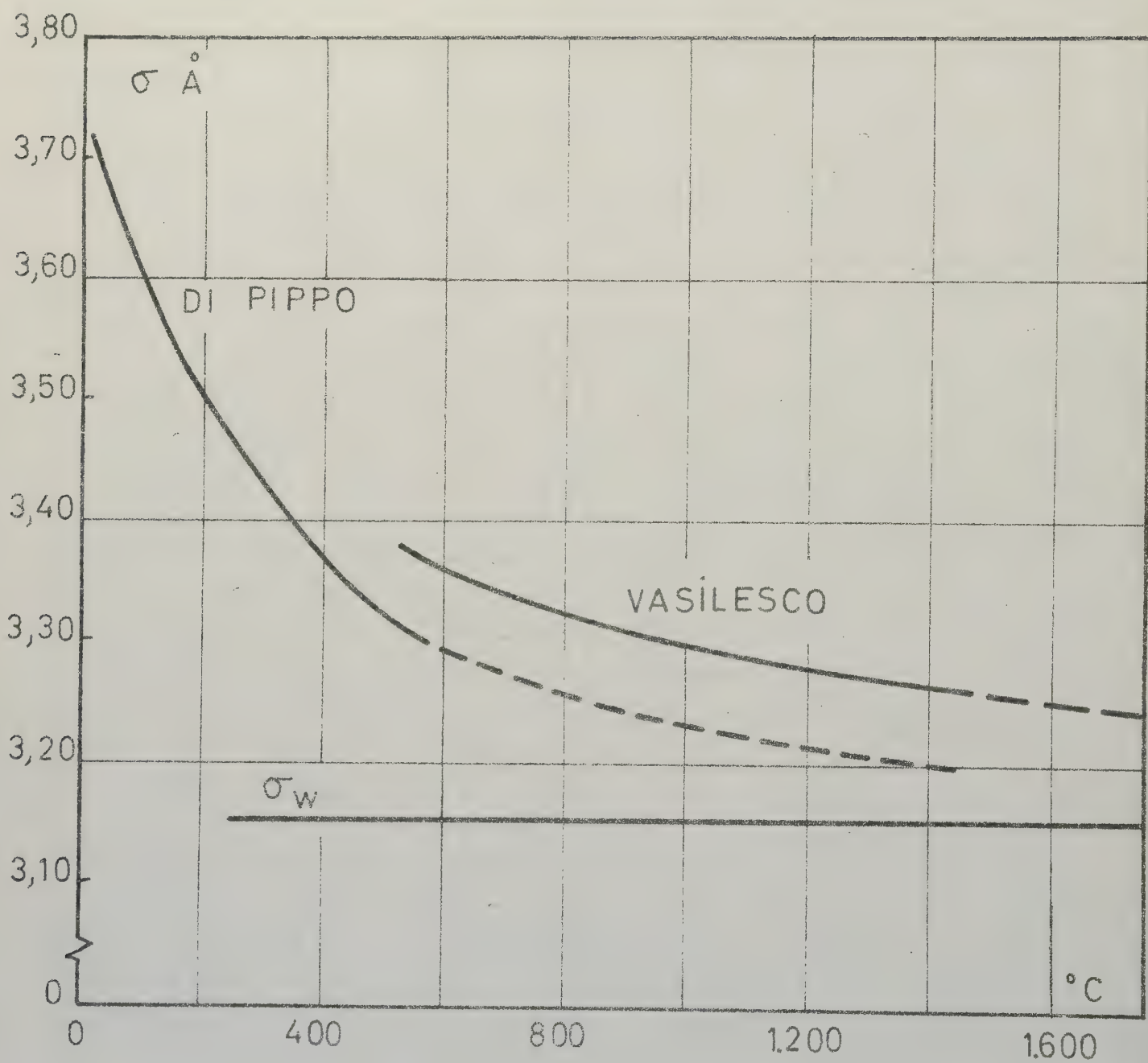


FIGURE 21

des sphères d'occupation, le domaine inaccessible aux molécules comprend le volume des zones de chevauchement, il s'en suit une augmentation du covolume.

De ce qui précède, il ressort que la détermination de b_0 à partir des PVT à basse densité est à éviter puisque le gaz réel ne correspond aux conditions de la détermination de b_0 qu'à basses températures (chevauchement des sphères d'occupation moins probables), domaine où les forces intermoléculaires rendent ce paramètre bien incertain. Cela d'autant plus qu'à basses températures s'ajoutent des effets quantiques notables. En revanche, la valeur de b_0 calculée à partir du diamètre de collision à haute température apparaît à la fois plus conforme à sa définition et à l'hypothèse des sphères rigides.

Ainsi pour l'azote, d'après les mesures de viscosité à hautes températures - plus nombreuses et plus précises que celles de la conductibilité thermique - dues à DI PIPPO (1966) et surtout à VASILESCO (1940) nous avons déterminé σ à diverses températures. La fig. 21 représente cette variation dont l'allure asymptotique est très nettement amorcée. En particulier, il est intéressant de constater que la valeur de σ correspondant au covolume de l'équation de Van der Waals (GLASSTONE (1947) et HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS (1966)), soit σ_w , est, compte tenu des différences entre les valeurs expérimentales, assez voisine de ces valeurs asymptotiques. Ceci est en accord avec le bon comportement de cette équation à températures élevées et faibles densités ainsi qu'avec la signification physique de ce covolume.

Comme les mesures à températures encore plus élevées qui permettraient de définir de manière plus nette cette asymptote¹⁾

1) ou le palier dans le cas où il y aurait une certaine température une pénétration sensible entre les molécules comme le second coefficient expérimental de l'hélium le prouve. Pour beaucoup de gaz il est possible que des phénomènes de dissociation apparaissent avant cela.

n'existent pas, l'accord précédent suggère, et à la fois justifie, le choix du volume de Van der Waals comme valeur de b_0 . Cette approximation sur b_0 suppose que l'expression $\frac{a}{v^2}$ représente les forces moléculaires réelles¹⁾, alors que le calcul par la viscosité conduit à supposer ces forces négligeables à températures suffisamment élevées. Un tel choix a été proposé par HIRSCHFELDER (1954-j) mais dans un contexte assez arbitraire surtout que les autres choix qu'il préconise conduisent à des valeurs très différentes.

L'implication de cette nouvelle valeur de b_0 , égale à 1,400 cm³/g, sur l'équation d'état des sphères rigides est résumée fig. 22. Elle est très éloquente tout particulièrement en ce qui concerne le comportement de cette théorie à densités élevées où l'accord est très acceptable même à températures modérées.

Une amélioration notable du modèle des sphères rigides consiste à faire varier b_0 avec la température comme cela se fait pour son application aux phénomènes de transport (JOHANNIN (1958), LE NEINDRE (1969), VERMESSE (1969)). En effet, en s'appuyant sur une loi donnant la variation de ce paramètre avec la température, on peut obtenir de bonnes approximations dont l'esprit est celui des théories de perturbations évoquées au chap. V. C'est le cas de la théorie de DYMOND et ALDER (1966) pour les propriétés de transport et de celle de Rowlinson (§ 16) pour les équations d'état.

§ 49 - CONSTANTES DE FORCES OBTENUES A PARTIR DU SECOND COEFFICIENT DU VIRIEL ET DE LA VISCOSITE POUR LES DIFFERENTS POTENTIELS.

Pour les modèles autres que les sphères rigides, le problème précédent se complique dans la mesure où leurs formes plus réalistes exigent qu'ils soient valables dans toutes les conditions possibles. On ne connaît d'ailleurs pas la propriété physique qui serait la plus susceptible de déterminer ces potentiels

1) en d'autres termes cela revient à écrire B expérimental -

$$b_0 = \frac{a}{v^2} .$$

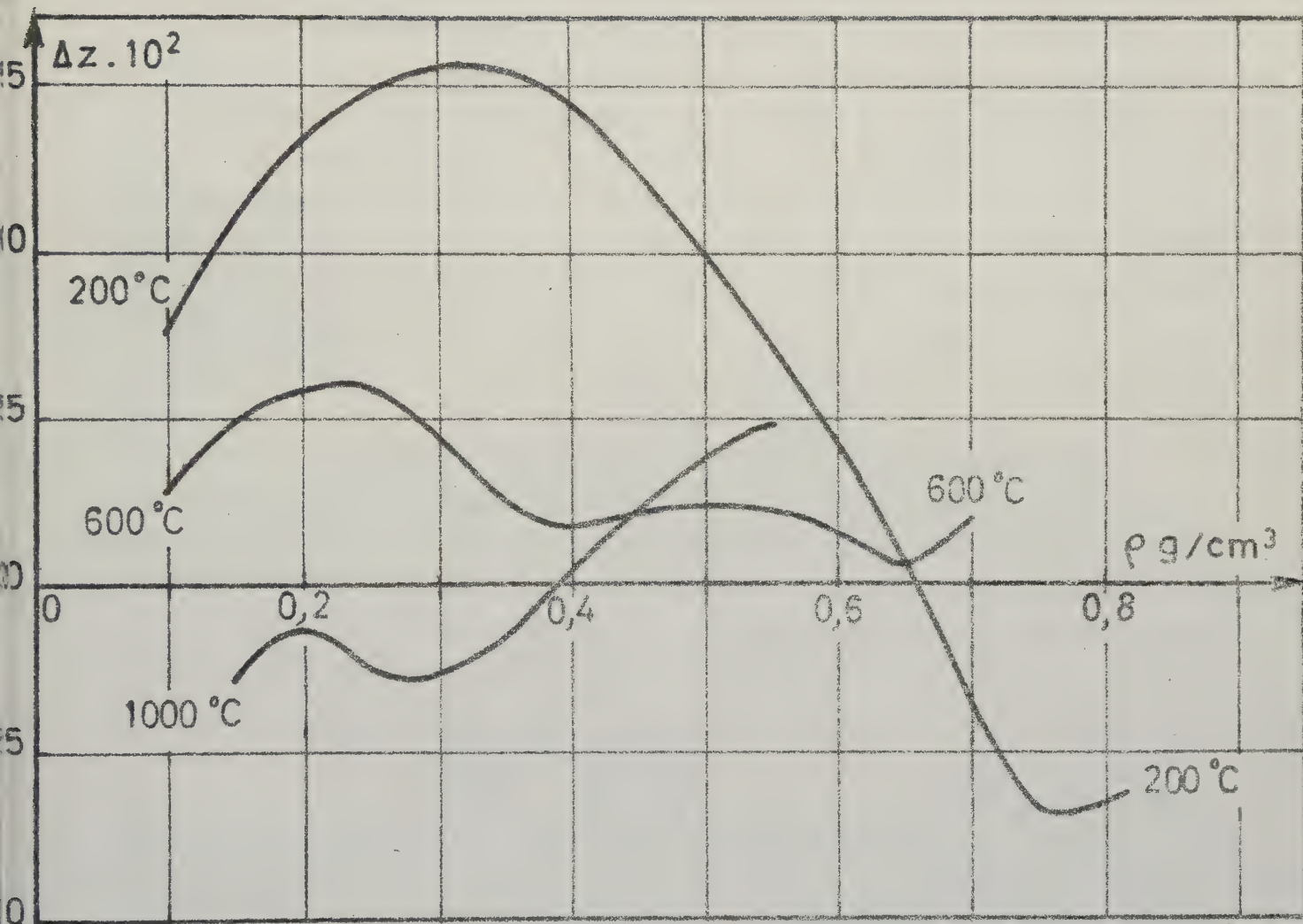


FIGURE 22

(ROWLINSON (1965-b).KLEIN (1966) a montré à ce propos que le second coefficient du viriel était la moins adapté des grandeurs physiques traditionnelles : second coefficient du viriel, coefficient de Joule-Thomson, coefficient de diffusion et viscosité¹⁾. Le choix des constantes de forces est pour cela difficile comme le montre le tableau VII par les différences notables entre ces grandeurs suivant leur origine.

On peut évidemment conserver à chaque propriété sa spécification propre et utiliser les constantes de forces correspondantes, comme nous l'avons fait au chapitre précédent. La théorie ou les potentiels ou même l'ensemble sont alors rendus responsables, par leur caractère trop approximatif, des écarts par rapport à l'expérience.

De telles conclusions seraient dangereuses et un peu hâtives.

1°) Le covolume b_0 est par sa définition lié à la distance minimum d'approche des molécules - plus exactement à la valeur statistique²⁾ moyenne de cette grandeur - donc très sensible à la forme du potentiel dans sa partie répulsive. Or il a été prouvé (KELLER (1959)) et vérifié (KLEIN (1966)) que le second coefficient théorique était presque insensible à la forme des potentiels. La similitude des courbes de ce deuxième coefficient pour les différents potentiels en est une bonne illustration.

Pour ces raisons, on doit s'attendre à une certaine imprécision sur les valeurs de b_0 obtenues à partir du deuxième coefficient du viriel. En revanche la détermination de ϵ/k ou profondeur du puits doit être meilleure dans la mesure où cette grandeur influence la forme même de la variation de ce deuxième coefficient avec la température et que cette variation est très importante.

Ajoutons et dans le même sens, que d'après la fig. 18 (§ 37)

1) cet ordre étant celui de leur intérêt croissant.

2) variable avec la température.

l'approximation de la non sphéricité des molécules d'azote a pour le potentiel de Lennard-Jones plus d'influence sur b_0 (déplacement de la courbe) que sur la température (forme de la courbe).

2°) Les propriétés de transport et surtout la viscosité, présentent deux avantages : elles sont expérimentalement plus précises et moins affectées à basses températures par les effets quantiques que ne le sont les seconds coefficients du viriel. L'accès direct à σ par la formule de la viscosité suggère que les valeurs de b_0 correspondantes sont meilleures que celles données par le second coefficient. Mais, le fait que la viscosité soit plus sensible aux forces à longues distances qu'à la forme et à la profondeur du potentiel¹⁾ doit entraîner des résultats plus incertains sur ϵ/k .

Les calculs de KESTIN et DI PIPPO (1965) donnent à ces considérations le support quantitatif qui leur manque. Ils ont évalué dans le cas de la viscosité l'incertitude $\frac{\Delta \epsilon/k}{\epsilon/k}$ et $\frac{\Delta \sigma}{\sigma}$ en fonction de l'erreur expérimentale $\frac{\Delta \eta}{\eta}$ et de l'étendue de températures des données. Considérons en effet l'expression de la viscosité d'un gaz dilué à la température T

$$= 26,693 \frac{\sqrt{MT}}{\sigma^2 \Omega_{22}(T^*)} \cdot 10^{-6}$$

où $T^* = \frac{kT}{\epsilon}$. Pour des données expérimentales comprises entre T_1 et T_2 on doit avoir :

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} \frac{\Omega_{22}(T_1^*)}{\Omega_{22}(T_2^*)} \quad . \text{ En différenciant logarithmi- }$$

quement, il est aisé d'obtenir :

$$\frac{\Delta \epsilon/k}{\epsilon/k} = \frac{\Delta \eta}{\eta} \left[\frac{2}{|\omega(T_1^*) - \omega(T_2^*)|} \right] \quad \text{où} \quad \omega(T^*) = \frac{T^*}{\Omega(T^*)} \frac{d\Omega(T^*)}{dT^*}$$

1) la variation avec la température des intégrales de collision est d'ailleurs beaucoup moins importante que celle du second coefficient du viriel.

ϵ/k (°K)	d'après le second coefficient du viriel	95,05 a)	95,90 b)	95,93 c)	95,42 d)	95,20 e)
	d'après la viscosité	91,5 f)	79,8 g)	113,5 h)	—	—
b_0 cm ³ /g	d'après le second coefficient du viriel	2,2765 a)	2,2995 b)	2,2630 c)	2,2485 d)	2,3655 e)
	d'après la viscosité	2,2465 f)	2,3732 g)	2,0427 h)	—	—

a) MICHEL'S (1934), - b) HOLBORN (1925) - c) WHITE (1950) - d) WOOLLEY (1953)
e) SHERWOOD (1964-a) - f) JOHNSTON (1940) - g) TRAUTZ (1930) -
h) DI PIPPO (1966)

TABLEAU VII : Constantes de forces du potentiel de Lennard-Jones dans le
cas de l'azote.

Pour une température moyenne T_m , par ex. $\frac{T_1 + T_2}{2}$, $\frac{\Delta\sigma}{\sigma}$ sera

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \frac{\Delta\eta}{\eta} \left[\frac{1}{2} + \frac{\omega(T_m^*)}{|\omega(T_1^*) - \omega(T_2^*)|} \right]$$

Nous avons appliqué au deuxième coefficient du viriel le même calcul pour obtenir :

$$\frac{\Delta \varepsilon/k}{\varepsilon/k} = \frac{\Delta B_{ex}}{B_{ex}} \left[\frac{2}{|A(T_2^*) - A(T_1^*)|} \right] \text{ et } \frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \frac{\Delta B_{ex}}{B_{ex}} \frac{1}{3} + \frac{(T_m^*)}{|A(T_2^*) - A(T_1^*)|}$$

$$\text{avec } A(T^*) = \frac{T^*}{B^*} \frac{dB^*}{dT^*} \quad (1)$$

La figure 23 schématise les résultats dans le cas du potentiel de Lennard-Jones avec pour T^* la valeur 2,35. Ces résultats ne doivent pas être considérés pour leurs valeurs absolues mais seulement en fonction des valeurs relatives qu'ils fournissent sur les diverses précisions des constantes de forces.

Il est aisé de vérifier que les prévisions précédentes s'y trouvent concrétisées et que les différences entre les valeurs du tableau VII y sont numériquement expliquées lorsqu'on se réfère au domaine expérimental et surtout à l'écart entre les mesures des divers auteurs (c'est à dire l'incertitude définie au § 29).

Inversement, ces courbes expliquent que des constantes aussi différentes puissent conduire à de bons résultats aussi bien pour la viscosité que pour le second coefficient du viriel.

§ 50 - AUTRES PROPRIETES UTILES POUR LA DETERMINATION DES CONSTANTES DE FORCES.

1) Point critique

Les paramètres du point critique représentent une alternative intéressante et physiquement satisfaisante. Il est pour cela nécessaire que la théorie et l'expérience fournissent des données

1) la valeur $B^* = 0$ est évidemment à exclure car $(\frac{dB^*}{dT^*})_{B^*=0}$ étant différent de zéro, ce point est une singularité.

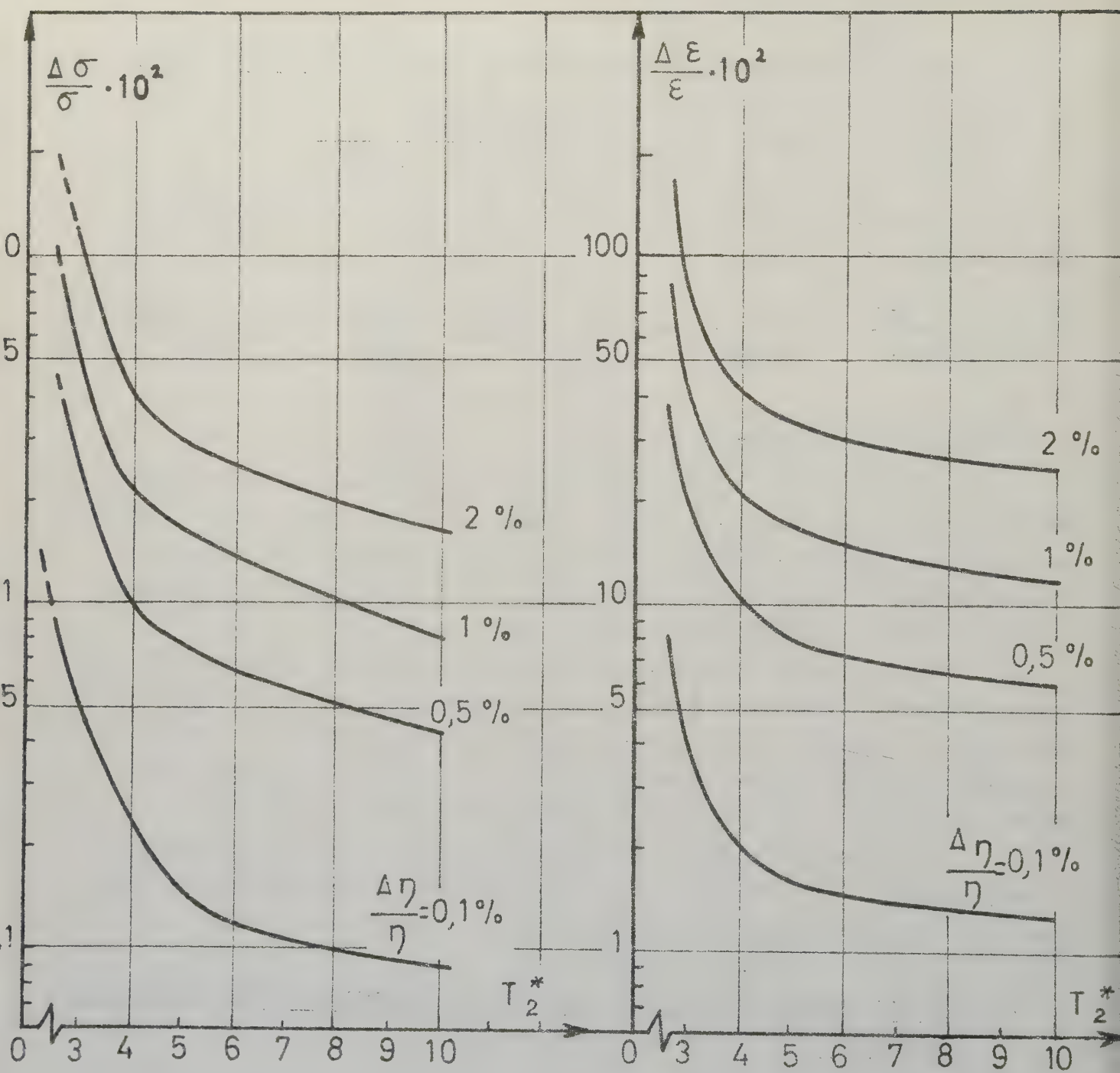


FIGURE 23 : Erreurs sur les constantes de forces du potentiel de Lennard-Jones en fonction de l'étendue du domaine expérimental et de la précision des données - cas de la viscosité.

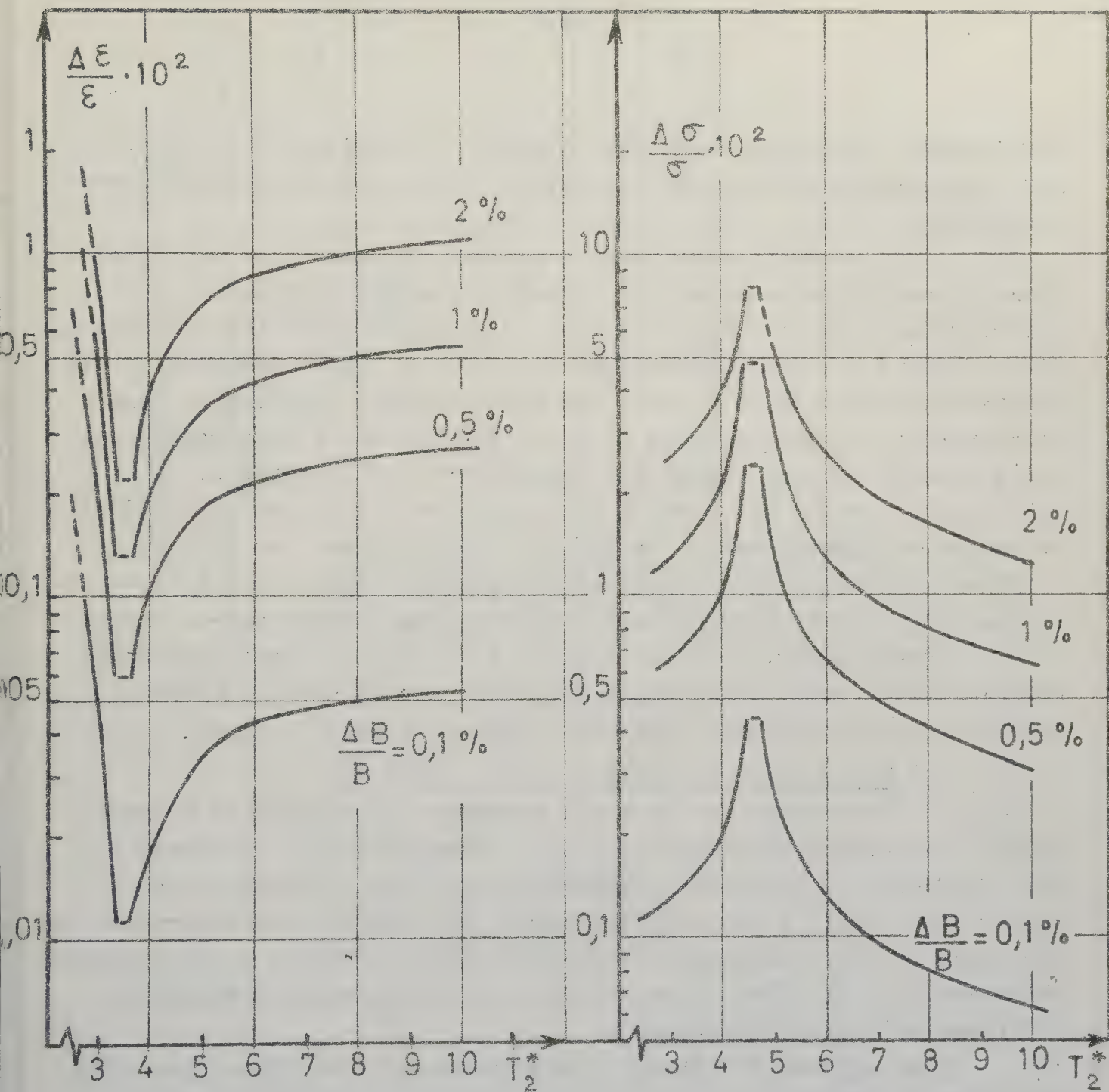


FIGURE 23 (suite) : Erreurs sur les constantes de forces du potentiel de Lennard-Jones en fonction de l'étendue du domaine expérimental et de la précision des données - cas du second coefficient du viriel.

suffisamment précises. En ce qui concerne l'expérience, la précision est généralement très acceptable mais pour la théorie elle est encore insuffisante.

L'approximation de PY-II a apporté une amélioration certaine comme le montre le tableau VIII où sont comparées quelques valeurs expérimentales et théoriques du facteur de compressibilité critique Z_c . Si cet accord est une condition nécessaire - Z_c étant indépendant des constantes de forces - il n'est pas une condition suffisante dans la mesure où les valeurs plus ou moins exactes de la température et de la densité peuvent donner une compressibilité acceptable. Le tableau VIII prouve que c'est à cette dernière situation que conduit le manque de consistance de la théorie. Tout au plus les constantes critiques théoriques de ce tableau confirment elles la validité de la constante ϵ/k déterminée à partir du deuxième coefficient du viriel.

Mentionnons que dans la réalité la situation est compliquée par des effets quantiques qui, s'ils sont faibles pour la plupart des gaz, ne sont cependant pas négligeables (LUNBECK (1950)).

2) Température de Boyle

La température de Boyle théorique - température à laquelle $B^* = 0$ - présente l'avantage d'être indépendante du paramètre b_0 , donc de fournir un critère supplémentaire de vérification de la valeur de ϵ/k s'il n'est pas directement utilisé pour la détermination même de cette grandeur. Cette dernière possibilité ne se présente évidemment que si l'on dispose de données suffisamment précises au voisinage de cette température.

Les valeurs du tableau - page suivante - vérifient parfaitement dans le cas de l'azote, la valeur de ϵ/k provenant du second coefficient du viriel¹⁾

1) cette vérification est plus précisément un test de consistance de calcul ayant servi à déterminer ϵ/k à partir des valeurs du second coefficient du viriel à diverses températures.

constantes critiques
expérimentales a)

GAZ	Z_c	T_c^*
He	0,30	0,52
Ne	0,296	1,25
Ar	0,291	1,26
Xe	0,293	1,31
N ₂	0,292	1,33

a) d'après HIRSCHFELDER (1954)
(page 245)

T_c^* température critique
réduite par rapport à ϵ/k

Z_c facteur de compressibilité
au point critique

Constantes critiques théoriques

	Développement du viriel	Approximation de PY d)		Approximation de PY-II ^d	
		(p)	(c)	(p)	(c)
Potentiel de Herzfeld	T_c^* Z_c	2,6 a)	1,16	1,20	1,28
		0,36 a)	0,30	0,36	0,32
Potentiel de Lennard- Jones	T_c^* Z_c	1,291 b)	1,25	1,32	1,36
		0,352 b)	0,30	0,36	0,31
					1,33
					0,34

a) d'après BARKER (1962) - b) d'après BARKER (1966) - c)
d'après VERLET (1967)

	Potentiel de Herzfeld	Potentiel de L.J.
ϵ/k d'après la température de Boyle*	95,35 °K	95,4 °K
ϵ/k d'après le second coefficient du viriel **	95,20 °K	95,20 °K

* d'après HOLLERAN (1967)

** d'après SHERWOOD (1964-a)

3) Propriétés des gaz solidifiés

Les propriétés des cristaux de gaz peuvent également permettre la détermination des constantes de forces. WALKLEY (1966) a obtenu les constantes de l'argon et du krypton à partir de l'extrapolation à 0°K des valeurs expérimentales du volume molaire et de l'énergie totale de réseau. La méthode qu'il utilise rend très petits et donc négligeables les effets de la non additivité des interactions de paires (WALKLEY (1966), NG et WALKLEY (1968)). MASON et MONCHILK (1967) sont plus réservés sur ce point et pensent que les propriétés des cristaux permettent d'avantage de vérifier la validité d'un potentiel de paires que de la déterminer à proprement parler surtout lorsqu'une certaine précision est recherchée. Dans le cas de l'azote, le manque de données ne permet même pas d'effectuer ce contrôle.

§ 51 - NOUVEAU CHOIX DES CONSTANTES DE FORCES, APPLICATION AU POTENTIEL DE LENNARD-JONES.

D'après ce qui précède, il nous apparaît possible et assez raisonnable de choisir, faute de mieux, les paramètres correspondant aux déterminations les mieux adaptées. En d'autres termes, ce choix est celui de b_0 déterminé à partir de la viscosité - par

$b_0 = \frac{2}{3} \pi N \sigma^3$ - et de ϵ/k obtenu par le second coefficient du viriel. Nous nous rapprochons en cela de la méthode de détermination

de KLEIN (1968) qui préconise pour ces grandeurs celles qui vérifient le mieux à la fois le coefficient de viscosité et le second coefficient du viriel. Son procédé a l'avantage de donner des résultats parfaitement consistants entre la théorie des propriétés de transport et celle de l'équilibre. En revanche, en atténuant les difficultés il risque de masquer certains aspects d'un caractère pourtant fondamental de la détermination de ces paramètres. Ce sont ces derniers qui absorbent alors les imperfections de la théorie.

La figure 24 montre que notre choix améliore sensiblement l'accord second coefficient du viriel-viscosité à défaut de le rendre total.

La principale difficulté de l'application de notre choix est la grande incertitude (au sens du § 29) des valeurs expérimentales de la viscosité. Ce fait paradoxal, puisque cette grandeur est généralement considérée comme pouvant être mesurée avec beaucoup de précision, est la conclusion d'une confrontation très complète faite par VERMESSE (1969) à partir des travaux d'un grand nombre d'expérimentateurs. Bien que ces divergences hypothèquent beaucoup la confiance que l'on peut accorder aux valeurs de b_0 obtenues d'après cette propriété, nous avons tenté d'appliquer à l'azote les constantes de forces tirées à la fois de la viscosité (b_0) et du second coefficient du viriel (ϵ/k).

1) Potentiel de Herzfeld

Le cas de ce modèle de potentiel est assez particulier en raison de ses trois constantes de forces. En toute logique, son covolume doit être celui des sphères rigides obtenu à partir de la viscosité (cf § 49). La profondeur du puits et sa largeur peuvent aisément être déterminés à partir du second coefficient du viriel dont l'expression mathématique est très simple :

$$B = b_0 (1 - (\lambda^3 - 1) (e^{\epsilon/kT} - 1))$$

Ensuite un réajustement de λ avec les données du coefficient de viscosité est évidemment possible et rendra meilleur l'accord entre les deux grandeurs.

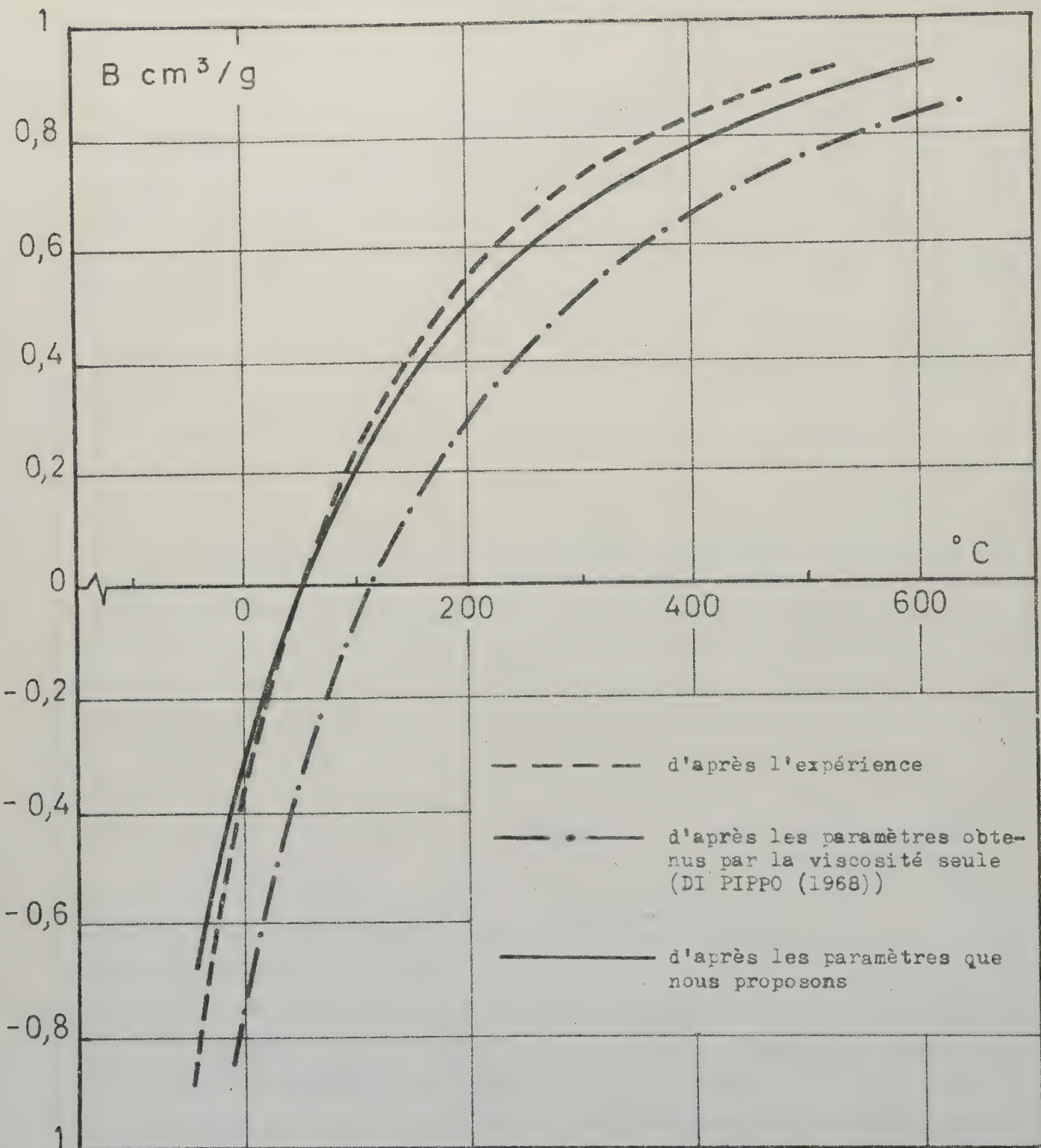


FIGURE 24 : Second coefficient du viriel

L'absence du cinquième coefficient théorique pour ce potentiel, ainsi que le manque de certitude sur le quatrième, le rendent moins intéressant pour notre nouvelle confrontation que le potentiel de Lennard-Jones.

2) Potentiel de Lennard-Jones

Nous avons choisi la profondeur du puits ξ/k donnée par SHERWOOD (1964-a) à partir du second coefficient du viriel, soit pour l'azote $\xi/k = 95,2$ °K et le diamètre de collision obtenu à partir des données de DI PIPPO (1966) soit $\sigma = 3,5662$ Å c'est à dire $b_0 = 2,0427$ cm³/g.

En calculant à nouveau le développement du viriel, nous avons obtenu les résultats du tableau VI et de la fig. 20 courbes LJ (2). La constatation qui s'impose est que le comportement du développement de Mayer est relativement différent de ce qu'il était au § 44. L'accord, bien qu'amélioré dans l'ensemble, reste assez médiocre. Malgré les réserves dues à l'incertitude sur le paramètre b_0 , il apparaît nettement que ce modèle est mal adapté aux températures élevées.

CHAPITRE XVI

THEORIES DE LA FONCTION DE DISTRIBUTION DE PAIRES ET DE LA FONCTION DE CORRELATION TOTALE

La confrontation des équations de la fonction de distribution de paires avec l'expérience présente une difficulté supplémentaire : la différence entre les résultats provenant de l'équation dite de la pression et de ceux provenant de l'équation dite de la compressibilité. De plus, comme l'équation d'état représente l'intégration de la fonction de distribution de paires, sa comparaison à l'expérience ne constitue qu'un critère assez flou pour la première vérification de la théorie. Cette vérification doit s'opérer sur la fonction de distribution elle-même et pour cela il y a deux possibilités : (i) la confrontation avec les résultats des calculs directs (statistique de Monte Carlo et dynamique moléculaire), la confrontation avec les résultats des expériences de diffraction X ou neutronique.

C'est ensuite seulement que la comparaison aux propriétés d'état est effectuée. Le calcul direct est ici encore très utile avant l'ultime comparaison avec données expérimentales. Ainsi les travaux cités au chapitre III et IV ont permis de sélectionner les équations suivantes comme étant les meilleures et les plus consistantes : équation de Kirkwood et équation de PY-II.

§ 52 - EQUATION DE KIRKWOOD.

Il s'agit de la solution donnée par CHUNG (1968-69) à l'équation de Kirkwood.

a) Les résultats pas très consistants d'ailleurs correspondant au modèle de sphères rigides (cinquième coefficient) n'ajoutent

rien qui soit susceptible de modifier la confrontation du § 48.

b) Les valeurs qu'il propose pour le cinquième coefficient du potentiel de Lennard-Jones sont elles beaucoup plus consistantes. Le fait qu'elles soient relativement différentes de celles du développement de Mayer nous a conduit à comparer à nos données expérimentales les facteurs Z_{th} correspondants. Les résultats représentés par les courbes LJ(K) (fig. 20) montrent une différence assez faible, vu le domaine de densité, par rapport à ceux du développement de Mayer. En l'absence de termes d'ordre plus élevé il est difficile d'affirmer qu'à 200°C cet écart est une amélioration. Les prolongements du travail de Chung à plus haute densité seront à ce titre très intéressants.

L'équation de Zwanzig (examinée au chap. suivant) est une autre application, particulièrement adaptée à notre cas, de la théorie de BGY-K.

§ 53 - THEORIE DE PY-II.

Nous regrettons que le manque de résultats dans notre gamme de températures des solutions numériques de cette équation ne nous permette pas de confrontation¹⁾. Il sera nécessaire d'envisager les calculs correspondants lorsque nous disposerons de résultats sur plusieurs gaz, surtout sur les gaz rares.

§ 54 - EQUATION DE ROWLINSON.

Cette solution particulière de l'équation de PY est adaptée à la partie la plus élevée de notre domaine de températures. Le tableau IX et la figure 25 résument son application à l'azote avec pour le choix de b_0 les deux possibilités : second coefficient du viriel et viscosité (valeurs pour le potentiel de Lennard-Jones des § 44 et 51). L'amélioration entraînée par le choix que nous avons préconisé au § 51 est ici particulièrement évidente.

1) quelques points avec le potentiel de Herzfeld à la densité de 0,46 g/cm³ donnent de bons résultats à toutes les températures de notre gamme.

ρ g/cm ³	600°C			800°C			1 000°C		
	Z _{ex}	Z _R (1)	Z _R (2)	Z _{ex}	Z _R (1)	Z _R (2)	Z _{ex}	Z _R (1)	Z _R (2)
0,10	1,1200	1,1695	1,1445	1,1160	1,1680	1,1432	1,2765	1,1665	1,2220
0,15	1,1818	1,2675	1,2262	1,1887	1,2655	1,2245	1,3535	1,2625	1,3093
0,20	1,2622	1,3760	1,3155	1,2965	1,3728	1,3128	1,4755	1,3685	1,4045
0,25	1,3580	1,4960	1,4128	1,4200	1,4915	1,4092	1,5940	1,4855	1,5080
0,30	1,4920	1,6292	1,5192	1,5550	1,6232	1,5145	1,7010	1,6152	1,6213
0,35	1,6440	1,7770	1,6355	1,6750	1,7693	1,6295	1,8098	1,7590	1,7450
0,40	1,7898	1,9415	1,7628	1,7985	1,9317	1,7562	1,9308	1,9185	1,8805
0,45	1,9313	2,1250	1,9024	1,9300	2,1125	1,8930	2,0636	2,0960	2,0290
0,50	2,0900	2,3298	2,0557	2,0800	2,3145	2,0443	2,2185	2,2940	2,1920
0,55	2,2772	2,5590	2,2242	2,2560	2,5400	2,2105		2,5150	
0,60	2,4875	2,8162	2,4098		2,7930			2,7623	

Z_{ex}, facteur de compressibilité expérimental - Z_R, facteur de compressibilité donné par l'équation de Rowlinson, (1), dans le cas où b₀ provient du second coefficient du viriel, (2) dans le cas où b₀ provient de la viscosité.

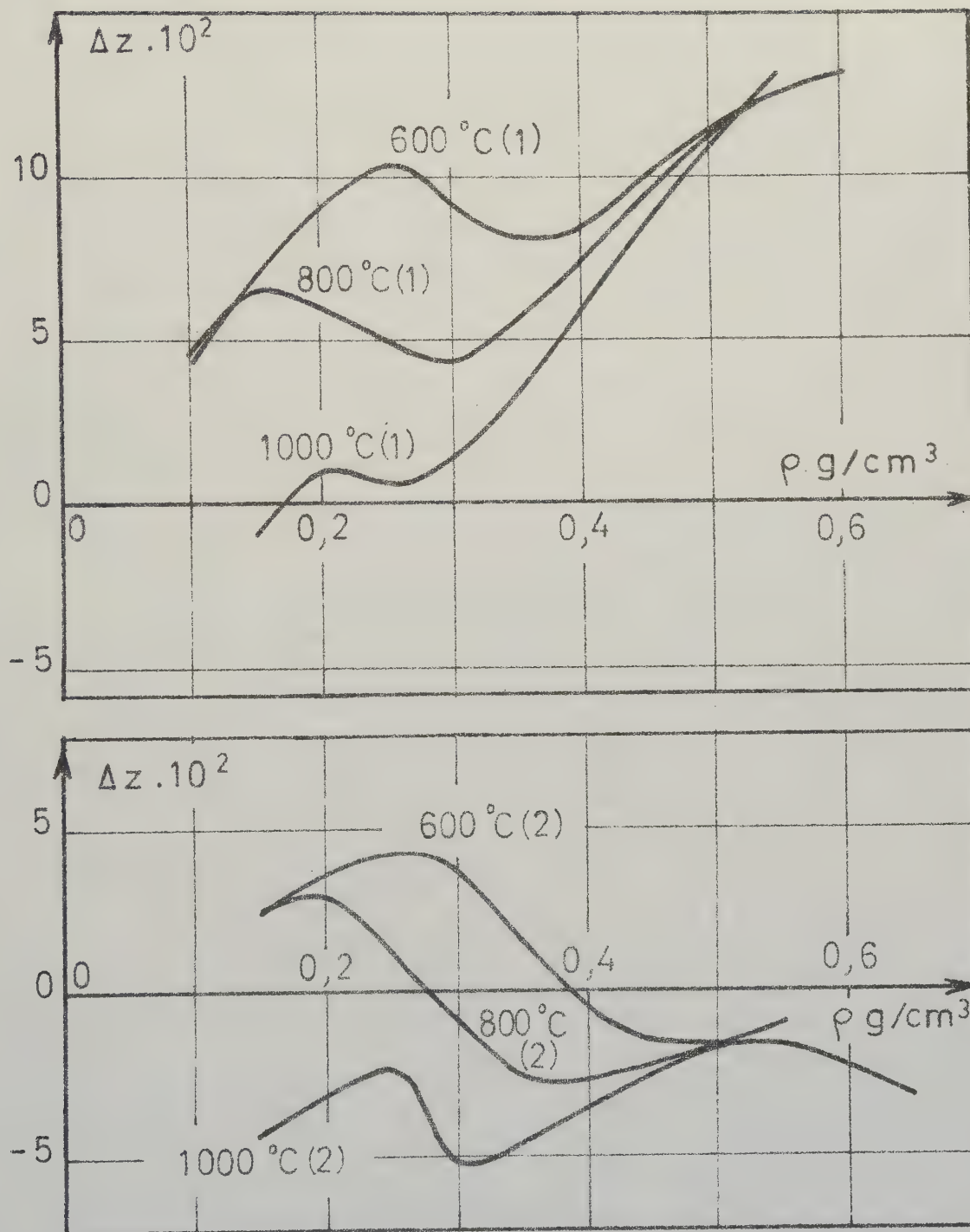


FIGURE 25: - (1), cas où b_0 est déduit du second coefficient du viriel - (2), cas où b_0 est déduit de la viscosité.

Cette équation est l'expression théorique qui vérifie le mieux nos résultats surtout vers les densités élevées. Cela est en accord d'une part avec le bon comportement de l'équation de PY à hautes températures qui a pu être constaté par le calcul exact (BROYLES & coll. (1962), LEVESQUE (1966), et d'autre part avec les bons résultats des sphères rigides à hautes densités et hautes températures que nous avons précédemment mis en évidence.

Ajoutons pour terminer que le maximum de désaccord à des densités d'environ $0,2 - 0,25 \text{ g/cm}^3$ (soit des pressions voisines de 1 000 bars) correspond à des densités expérimentales trop faibles. Il y a là une coïncidence, peut être fortuite, qui va dans le sens de nos remarques du § 36.

CHAPITRE XVII

THEORIES DE PERTURBATION

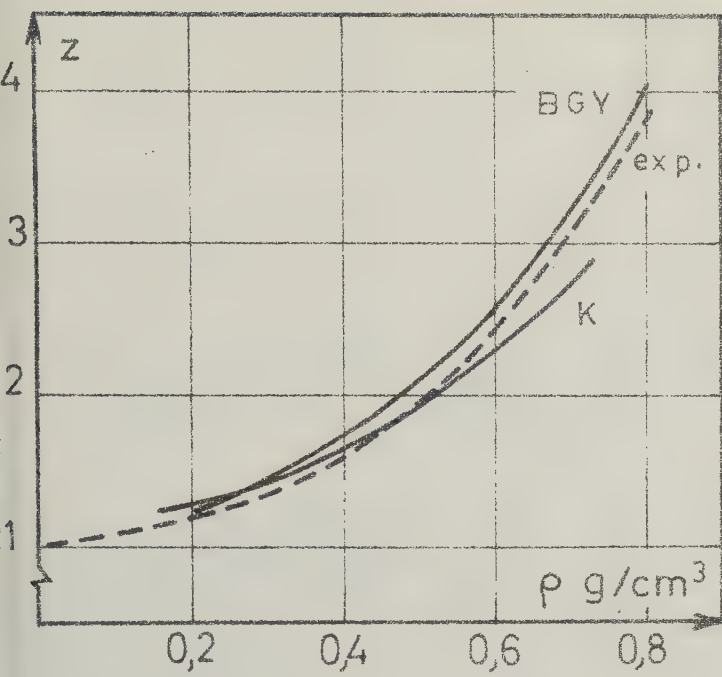
Nous avons dans ce qui précède constaté à la fois le manque de sensibilité des équations d'état théoriques au raffinement de forme des potentiels de paires et la validité de l'approximation des sphères rigides à hautes densités et à hautes températures. La conséquence logique en est que les théories de perturbation doivent donner de bons résultats à densités et températures élevées; c'est ce que nous venons déjà de voir avec l'équation de Rowlinson qui s'apparente sur beaucoup de points aux théories de perturbations.

§ 55 - EQUATION DE ZWANZIG (1959).

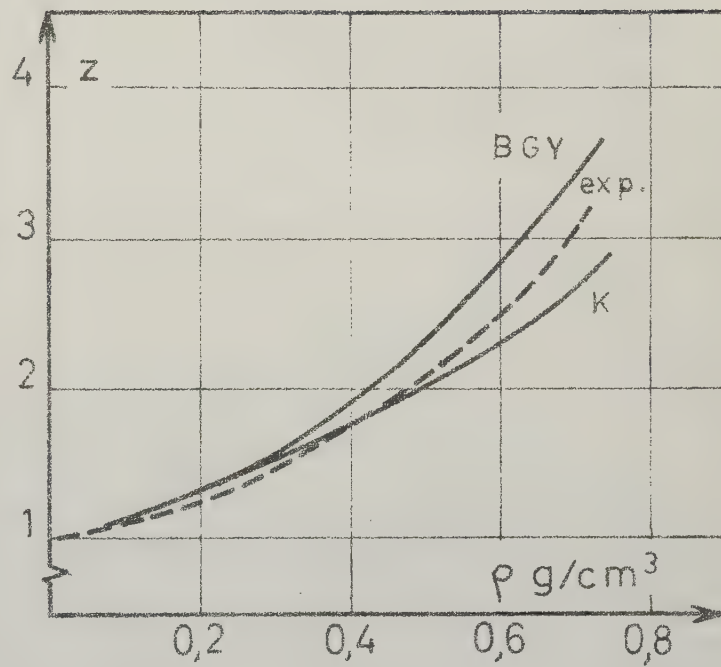
Nous ne donnons pas ici le détail des calculs intermédiaires qui sont nécessaires à l'évaluation des divers paramètres de cette équation car ils présentent peu d'intérêt. L'ajustement du diamètre des sphères rigides, c'est à dire du paramètre c (cf § 17) a été fait en faisant coïncider au mieux les équations de BG et de K pour les sphères rigides avec nos propres résultats. La confrontation schématisée par les courbes des figures 26 et 27 révèle un bon accord dans le cas de l'équation de Kirkwood ce qui est conforme aux résultats de CHUNG (1968). La divergence à hautes densités avait déjà été constatée par Zwanzig sur l'azote et l'argon.

ρ/cm^3	200°C			600°C			1 000°C		
	Z_{ZW}	Z_{FKL}	Z_{ex}	Z_{ZW}	Z_{FKL}	Z_{ex}	Z_{ZW}	Z_{FKL}	Z_{ex}
0,10	—	1,0525	1,0720	—	1,1040	1,1200	—	—	—
0,15	1,1840	—	1,1255	1,2502	—	—	1,2605	1,2390	1,2763
0,20	1,2785	1,1589	1,1820	1,3270	1,2415	1,2622	1,3597	1,3225	1,3536
0,25	1,3217	—	1,2490	1,4205	—	—	1,4570	—	1,4755
0,30	1,4030	1,3396	1,3363	1,5240	1,4348	1,4919	1,5613	1,5387	1,5938
0,35	1,5080	—	1,4500	1,6420	—	—	1,6920	—	1,7010
0,40	1,6210	1,5977	1,5909	1,7770	1,7070	1,7898	1,8345	1,7517	1,8098
0,45	1,7820	—	1,7560	1,9260	—	—	1,9873	—	1,9310
0,50	1,9405	1,9670	1,9455	2,0913	2,0542	2,0900	2,1532	2,0865	2,0636
0,55	2,1205	—	2,1645	2,2707	—	—	2,3320	2,2835	2,2183
0,60	2,2830	2,5305	2,4258	2,4628	2,5483	2,4875	—	—	—
0,65	2,4973	—	2,7440	2,6783	—	—	—	—	—
0,70	2,7105	3,2010	3,1213	2,9157	2,9665	3,0618	—	—	—

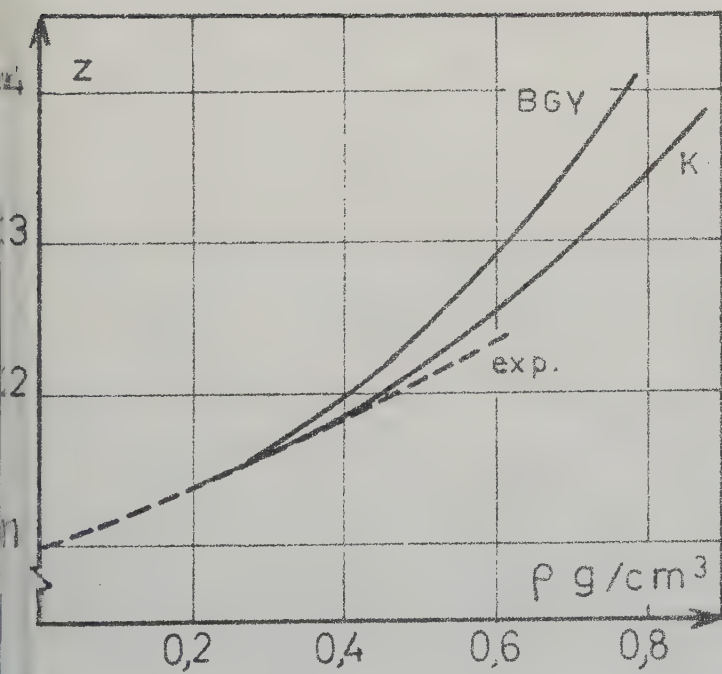
Z_{ZW} : facteur de compressibilité d'après l'équation de Zwanig - Z_{FKL} : facteur de compressibilité d'après l'équation de Frisch - Z_{ex} : facteur de compressibilité extrait de nos mesures.



ISOTHERME 200 °C



ISOTHERME 600 °C



ISOTHERME 1000 °C

FIGURE 26

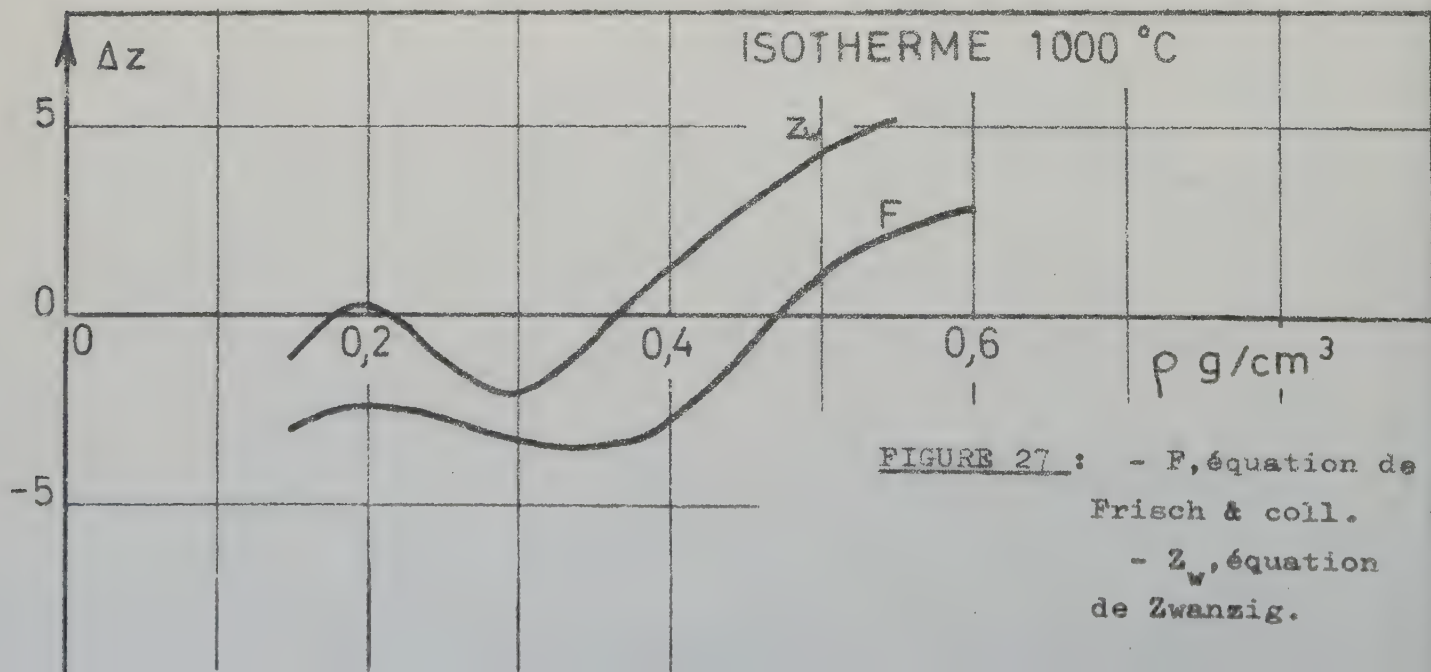
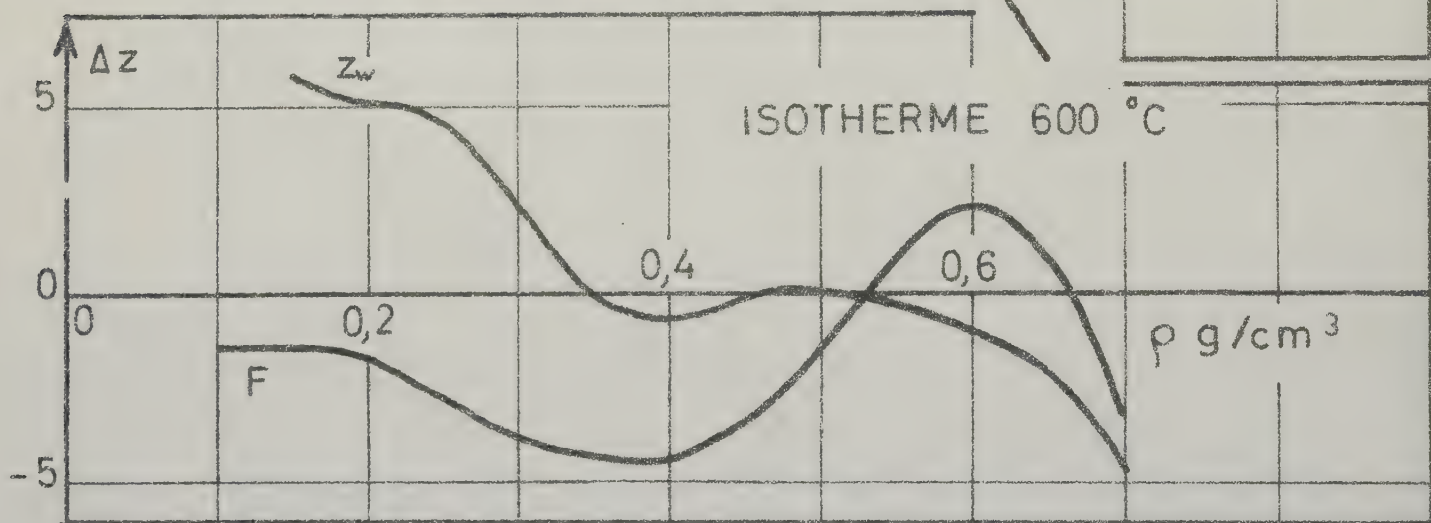
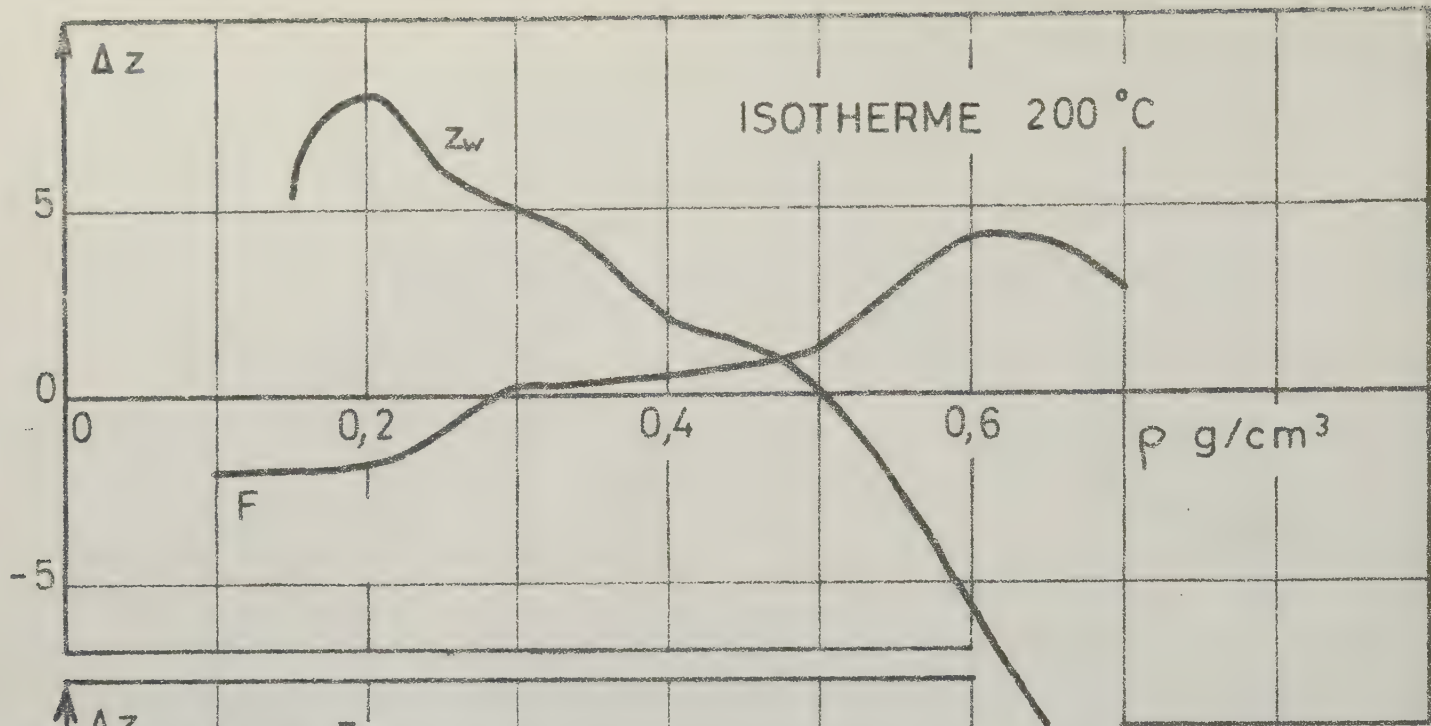


FIGURE 27 : - F, équation de Frisch & coll.
- z_w , équation de Zwanzig.

§ 56 -EQUATION DE FRISCH et coll. (1966).

Etant donné que cette équation est très voisine de la précédente nous avons appliqué le même procédé de calcul des constantes. L'amélioration qu'elle apporte par rapport à l'équation de Zwanzig est assez sensible (tableau X et fig. 27) : l'accord est meilleur et il n'y a pas d'annonce de divergence systématique. Cela confirme la supériorité, reconnue par ailleurs, de l'équation de PY dans le domaine des températures élevées.

La remarque que nous avons faite à propos de PY-II au § 54 est également valable ici pour la théorie de Barker-Henderson (cf. § 18), la nécessité de mesures sur d'autres gaz s'en trouve renforcée.

CHAPITRE XVIII

CORRECTIONS DUES AU CARACTERE APPROXIMATIF DES THEORIES

La validité d'un certain nombre d'hypothèses fondamentales communes à toutes les théories d'équation d'état a pu être vérifiée par le calcul plus ou moins approximatif des effets que ces hypothèses éliminent.

§57 - CORRECTIONS QUANTIQUES

Le comportement purement classique considéré jusqu'ici, n'est pas en toute rigueur conforme à la réalité. La théorie quantique de l'équation d'état (HIRSCHFELDER 1954-k) permet d'évaluer l'incidence de cette approximation.

Comme on peut s'y attendre, les effets les plus importants se révèlent à basses températures surtout pour l'hélium et l'hydrogène.

D'une manière formelle, on peut décomposer l'apport quantique en deux parties : l'une correspond aux effets de diffusion (sur le gaz classique) et l'autre à un effet d'échange (de pure statistique quantique) lié au caractère symétrique ou antisymétrique de la fonction d'onde décrivant le gaz.

Le second coefficient du viriel se divise ainsi en une partie directe (effet de diffraction) B_D et une partie d'échange B_E , soit $B(T) = B_D + B_E$. L'étude de ces effets à hautes températures a montré (LARSEN & coll. (1965)) que la contribution du terme d'échange des molécules de gaz réels devenait rapidement

négligeable¹⁾ en raison du front répulsif très raide que leur interaction présente à courtes distances.

C'est surtout le modèle à sphères rigides qui là encore a permis les calculs les plus élaborés. En premier lieu, LIEB (1967) a obtenu la formule asymptotique exacte du terme d'échange à hautes températures. BOYD & coll. (1966), HANDELSMAN et KELLER (1966), HEMMER et MORK (1967) et HILL (1968) ont obtenu les coefficients successifs du développement de B_D en λ^2 :

$$B_D = 2\pi N \sigma^3 \left\{ 1 + \frac{2}{2\sqrt{2}} \left(\frac{\lambda}{\sigma}\right) + \frac{1}{\pi} \left(\frac{\lambda}{\sigma}\right)^2 + \frac{1}{16\pi\sqrt{2}} \left(\frac{\lambda}{\sigma}\right)^3 - \frac{1}{105\pi^2} \left(\frac{\lambda}{\sigma}\right)^4 + \frac{1}{640\pi^2\sqrt{2}} \left(\frac{\lambda}{\sigma}\right)^5 + O\left(\frac{\lambda}{\sigma}\right)^6 \right\}$$

où λ est la longueur d'onde thermique de De Broglie et σ le diamètre des sphères rigides. L'effet correspondant sur la valeur du second coefficient du viriel pour l'azote est de 10 % à 0°C, de 7 % à 300°C et encore de 5 % à 750°C. Il est donc faible mais loin d'être négligeable, même à des températures moyennes. En revanche, son incidence sur la valeur de Z_{th} reste négligeable pour notre domaine de températures.

Avec le potentiel de Herzfeld, MOLHING (1963) a évalué le second coefficient quantique et a montré qu'il était lié à la décroissance du second coefficient expérimental de l'hélium à hautes températures. Ces résultats sont en accord avec la détermination directe de JONAH et ROWLINSON (1966). Les valeurs correspondantes au cas de l'azote sont du même ordre de grandeur que celles obtenues avec le potentiel de sphères rigides.

1) contrairement à ce qui se passe pour les molécules libres.

2) ce développement remplace dans ce cas le développement en énergie cinétique de Wigner-Kirkwood qui n'est pas applicable parce que le second coefficient quantique pour ce potentiel n'a pas une forme analytique en

Pour le potentiel de Lennard-Jones, HILL (1968) a amélioré les données de DE BOER (1938) par le calcul d'un terme supplémentaire du développement de Wigner-Kirkwood en $\hbar^2$. L'ensemble de cette correction sur le facteur de compressibilité Z_{th} est entièrement négligeable dans notre cas, devant l'incertitude des constantes de forces et la précision de nos mesures.

HANDERSON et coll. (1965) ont utilisé la méthode d'approximation de ROWLINSON (§ 16) pour calculer les corrections quantiques à densités élevées dans le cas d'un potentiel purement répulsif. CHEN & coll. (1965) ont étendu le procédé au potentiel de Lennard-Jones, l'expression d'écriture assez complexe, qu'ils ont obtenue pour les densités élevées fait intervenir la fonction de distribution de paires de l'équation de PY. Comme dans ce qui précède, l'apport correspondant est pour nous négligeable.

Devant la précision des résultats expérimentaux et l'incertitude sur les constantes de forces, l'approximation classique est donc parfaitement valable. Néanmoins, l'importance des corrections quantiques pour les déterminations précises de ces constantes de forces, est un de leurs aspects qu'il est bon de retenir. Lorsque les paramètres et les mesures expérimentales seront suffisamment précises, ces corrections seront indispensables, surtout aux températures moyennes.

§ 58 - CORRECTION DE NON ADDITIVITE DES POTENTIELS DE PAIRES.

L'hypothèse d'additivité des potentiels de paires est, nous l'avons vu, la base de toutes les théories d'équation d'état, comme elle est d'ailleurs la base de la théorie des phénomènes de transport. La décomposition en constellations de 2, 3, 4, ... molécules, en schématisant la réalité, permet une approche commode de ce problème. Le troisième coefficient du viriel est pour cela la première grandeur sur laquelle l'effet de la non additivité a été étudié. SHERWOOD et PRAUSNITZ (1964-b) ont calculé l'effet de ces interactions à trois corps (effet du triple dipôle et de la non additivité

des forces de valence) avec le modèle d'interaction à trois corps de Midzuno et Kihara. Leurs résultats appliqués aux modèles de Herzfeld, exp-6 et de Kihara s'avèrent particulièrement satisfaisants et rapprochent de beaucoup les coefficients théoriques des coefficients expérimentaux (SHERWOOD et PRAUSNITZ (1964-a)).

L'application de ces corrections à notre cas, avec les potentiels précédents, montre (courbes Hz-corrigé, exp-6-corrigé et Kh-corrigé de la fig. 20) un effet notable qui dans tous les cas rapproche les courbes théoriques des valeurs expérimentales.

Compte tenu de l'ordre de grandeur de cette correction pourtant limitée au troisième coefficient il est assez surprenant que l'on puisse obtenir avec les approximations de paires d'aussi bons résultats que ceux parfois obtenus; cela surtout à densités élevées où les interactions se compliquent certainement encore beaucoup plus. Cette raison a amené RUSHBROOKE (1967) et ROWLINSON (1967) à discuter la possibilité d'introduire des interactions de triplet dans les théories de HNC et PY; aucune application ne semble en avoir été faite jusqu'à ce jour.

La large confrontation que l'étendue de nos résultats a rendu possible, met en évidence un certain nombre de faits à retenir.

1°) Le contact forcé entre la théorie et l'expérience se faisant à basses densités il est nécessaire de disposer de données expérimentales à densités élevées pour toute comparaison valable avec l'expérience.

2°) L'incertitude sur les paramètres de forces rend plus ou moins confuse l'étude théorique des fluides denses réels alors qu'elle ne perturbe pratiquement pas l'étude des gaz dilués (tout au moins lorsqu'on reste dans les domaines bien séparés de l'équilibre et du non équilibre). La solution que nous avons proposée a le mérite de montrer quantitativement l'influence de cette incertitude. Comme elle est physiquement fondée et qu'elle correspond à des améliorations notables, cette solution mérite d'être approfondie, en particulier en l'appliquant à divers potentiels pour un grand nombre de gaz.

3°) Les divers potentiels de paires avec le développement du viriel de Mayer peuvent, dans la limite du nombre des coefficients calculés, donner d'assez bons résultats. Excepté pour le modèle de Kihara, l'amélioration apportée par des formes plus réalistes n'est pas très grande; aussi un potentiel comme le puits carré peut par sa troisième constante compenser son caractère très schématique.

Néanmoins, dans la mesure où "les propriétés macroscopiques restent encore un des meilleurs accès aux forces intermoléculaires" (MASOI (1967)), les trois voies complémentaires qui apparaissent les plus prometteuses sont :

a) l'étude des gaz dilués et modérément denses par la viscosité et les premiers coefficients du viriel.

Le troisième coefficient présente à ce titre le double avantage d'être plus sensible que le second coefficient aux divers potentiels (SHERWOOD (1964-a)) et de permettre d'aborder le problème fondamental de la non additivité des potentiels de paires.

b) la comparaison entre les données expérimentales et les résultats des "calculs exacts".

c) l'inversion de la thermodynamique statistique consistant à évaluer directement les potentiels susceptibles de donner exactement les grandeurs macroscopiques à travers la théorie. Le travail de JONAH et ROWLINSON (1966) sur le potentiel de l'hélium à hautes températures est une solution particulière à ce problème que KUNKIN et FRISCH (1969) ont abordé sur un plan plus général à l'aide des théories de fonctions de distribution de paires. Ils ont conclu qu'il était possible d'obtenir des équations d'état à partir d'un potentiel de forces moyennes proportionnel au potentiel de paires, mais à travers une expression pouvant dépendre de la densité. Ceci va dans le sens de corrections de non additivité.

4°) Le potentiel de sphères rigides donne des résultats très acceptables à hautes densités et même pour des températures réduites assez basses (5 à 6); ce bon comportement a également été constaté par VERMESSE (1969) à partir de ses mesures de la viscosité de l'azote à hautes pressions. Cela en s'ajoutant au peu de sensibilité vis à vis des potentiels et au caractère élaboré de la théorie des sphères rigides constitue un appui très solide pour les théories de perturbation. Les résultats correspondants confirment ce point de vue.

5°) Toutes les corrections qui tendent à rapprocher la théorie de la réalité physique et en particulier le potentiel de Kihara et les corrections de non additivité donnent de très bons résultats. De l'application de ce potentiel à densités plus élevées on peut attendre des améliorations déterminantes sur l'équation

d'état théorique des gaz denses.

Il faut évidemment éviter de généraliser trop hâtivement des constatations relevées sur un seul exemple car elles peuvent être purement fortuites. Il est donc nécessaire d'effectuer les mêmes confrontations sur un grand nombre de gaz et en premier lieu sur les gaz rares puisqu'ils sont les plus inertes et les plus simples¹⁾.

1) certains sont même un peu plus denses que l'azote pour les pressions dont nous disposons. A 3 000 bars et 150°C les densités réduites (nombre de molécules par σ^3 , pour le potentiel de L.J.) sont: 0,82 pour l'azote, 0,78 pour l'argon, 0,95 pour le xénon et 0,91 pour le krypton.

C O N C L U S I O N

Les diverses solutions que nous avons apportées aux problèmes posés par notre appareillage nous ont permis d'atteindre notre but essentiel : prouver la validité de notre méthode de mesures sur un domaine de températures et de pressions inaccessibles par d'autres procédés.

1°) Le premier impératif qu'il a fallu satisfaire est celui d'une étanchéité totale d'un ensemble de circuits importants et complexes (enceinte, robinet, raccords, passages de courant ...) contenant des fluides aussi différents que du gaz, du mercure et de l'huile, tous soumis à des pressions de plusieurs milliers de bars.

2°) Les améliorations de la technique de chauffage tant sur l'isolement thermique que sur la stabilisation de la température nous ont libérés des difficultés propres au chauffage interne. Nous avons pu ainsi effectuer des mesures qui pour des conditions physiques aussi sévères sont d'une bonne précision même si certains raffinements, en particulier dans la mesure des températures, sont encore nécessaires. En d'autres termes nous avons, pour le paramètre température, ramené notre cas particulier au contexte général d'une détermination précise de la température dans le domaine des températures élevées ce qui, même à la pression atmosphérique exige de nombreuses précautions.

3°) Un autre point très important est l'abandon du dispositif à mercure. Ce dernier conserve néanmoins le grand mérite d'avoir permis à cette méthode de prouver son intérêt. Le nouvel appareillage en plus de nombreuses améliorations d'ordre pratique franchit à la fois deux étapes essentielles :

- la conversion de la méthode en une méthode absolue,
- l'extension du champ d'application à tous les fluides possibles.

C'est surtout l'éclairage par des considérations théoriques qui a le mieux fait ressortir l'intérêt des résultats sur le grand domaine de densités et de températures que notre appareillage permet de recouvrir. En premier lieu, l'étude des gaz rares est celle qui apparaît la plus nécessaire, ce qui nous conduit à l'entreprendre très prochainement.

Ainsi, en plus des premiers résultats qu'il a permis d'obtenir, les plus importants soient-ils, notre travail doit être considéré comme la base d'études expérimentales d'une large étendue. C'est là son aspect le plus positif et donc un des principaux éléments de sa justification.

B I B L I O G R A P H I E

- ALDER B.J., WAINWRIGHT T.E., - (1960) - J. Chem. Phys. 33 1439.
- ALDER B.J., - (1964) - Phys. Rev. Letters 12 317.
- AMDUR I., MASON E.A., - (1958) - Phys. of Fluids 1 370.
- ATANOV Yu.A., YVANOVA E.M., - (1968) - Symposium on the Accurate Characterisation of High Pressure Environment, N.B.S. Gaithersburg (Maryland) -(à paraître).
- BABB S.E., SCOTT Jr. G.J., EPP C.D., ROBERTSON S.L. - (1969) - Rev. Sc. Instr. 40 670.
- BARKER J.A., MONAGHAM J.J., - (1962-a) - J. Chem. Phys. 36 2558.
- BARKER J.A., MONAGHAM J.J., - (1962-b) - J. Chem. Phys. 36 2564.
- BARKER J.A., LEONARD P.J., POMPE A., - (1966) - J. Chem. Phys. 44 4206.
- BARKER J.A., HENDERSON D., - (1967) - J. Chem. Phys. 47 2856 et 4714.
- BARRER, - (1951) - Diffusion in and Through Solids - Cambridge University Press - Cambridge.
- BASSET J., BASSET J., - (1954) - J. Phys. et Rad. - Physique Appliquée 15 A 47.
- BELL P.M., BOYD R.J., ENGLAND J.L. - (1968) - même référence que ATANOV (1968).
- BENNET J.O., VODAR B. - (1962) - Remp. High Pressure Measurement Symp. A.S.M.E. (nov. 1962) page 365.
- BERGEON R. - (1956) - J. Rech. CNRS 7 371.
- BERGEON R. - (1958) - thèse Paris.
- BIRCH F. - (1943) - Bull. Geol. Soc. Amer. 54 263.
- BIRCH F. - (1966) - section 7 de Handbook of Physical Constants S.P. Clart Ed. - Geol. Soc. of Am. Memoir 97.
- BIRD R.B., SPOTZ E.L. - (1950) - University of Wisconsin - C.M. 599 et HIRSCHFELDER J.O. (1954) page 1114.
- BIRD R.B., SPOTZ E.L., HIRSCHFELDER J.O. - (1950) J. Chem. Phys. 18 et HIRSCHFELDER J.O. (1954) page 1116.
- BLOKHIN A.S., MARTINOV G.A. - (1969) - Zur. Exp. y Teoret. Fisiki 56 1929.
- BOLTZMANN L. - (1899) - Proc. Acad. Sc. Amsterdam 1 273.

- BOREN M.D., BABB S.E., SCOTT G.J. -(1965)- Rev. Sc. Instr. 36
1456.
- BOURASSA R.R., LAZARUS D., BLACKBURN D.A. -(1968)- Phys. Rev.
165 853.
- BOYD M., LARSEN S., KILPATRICK J. -(1966)- J. Chem. Phys. 45 499.
- BOYS S.F., SHAVITT I. -(1960)- Proc. RoyL Soc. A 254 487.
- BRADBURY D. -(1950)- Thèse, Harward.
- BRIDGMAN P.W. -(1935)- The Physic of High Pressure O.N.T.I. (1935)
et Londres (1958).
- BRIN A., MERIGOUX R. -(1960)- Bull. de l'Union des physiciens
455 et Rapport C.E.A. n° 1725 (1961).
- BROYLES A.A., CHUNG S.U., SAHLIN H.L. -(1962)- J. Chem. Phys.
37 2462.
- BRUCH L.W. -(1967)- Phys. of Fluids 10 2531.
- BUNDY F.P. -(1961)- J. of Appl. Phys. 32 483.
- BURNHAM C.W., HOLLOWAY J.R., DAVIS N.F. -(1969)- Am. J. Of Sc.
267 A 70.
- CARREL, NEUJEBAUER -(1936)- J. Phys. Chem. 40 523 et PASCAL
Nouveau Traité de Chimie Minérale, T 5, Masson,
Paris (1962).
- CHEN R., HENDERSON D., DAVIDSON S.G. -(1965)- Proc. Nat. Acad.
of Sc. 54 1514.
- CHEN Y.D., STEELE W.A. -(1969)- J. Chem. Phys. 50 1428.
- CHUNG H.S., ESPENSCHIED W.F. -(1968)- Mol. Phys. 14317.
- CHUNG H.S. -(1969)- Mol. Phys. 16 553.
- COCHRAN R.V., LUNDS L.H. -(1964)- J. Chem. Phys. 41 3499.
- COLE G.H.A. -(1958)- J. Chem. Phys. 28 912.
- COLE G.H.A. -(1961)- J. Chem. Phys. 34 2016.
- COLE G.H.A. -(1962)- J. Chem. Phys. 36 1680.
- COLE G.H.A. -(1962)- J. Chem. Phys. 37 1631.
- COLE G.H.A. -(1966)- J. Chem. Phys. 44 338.
- COLE G.H.A. -(1967)- An Introduction to the statistical Theory
of Classical Simple Dense Fluids - Pergamon -
Oxford (1967).
 - (1967-a) - page 52
 - (1967-b) - page 65
 - (1967-c) - page 107
 - (1967-d) - page 88.

- DAVIS L.A., GORDON R.B. -(1967)- J. of Chem. Phys. 46 2650.
- DE BOER J. -(1949)- Rep. Progr. Phys. 12 305.
- DE BOER J., MICHELS A. -(1938)- Physica 5 945.
- DIN F. -(1961)- Thermodynamic functions of Gases, vol. 3
Butterworths Londres.
- DI PIPPO R. -(1966)- Thèse Brown University.
- DYMOND J.H., ALDER B.J. -(1966)- J. Chem. Phys. 45 2061.

- EUSTERBROCK H., ESSER H. -(1941)- Arch. Eisenhütt 14 341.
- EZZ EL ARAB M. -(1966)- C.R. Ac. des Sc. 263 1139.

- FISHER M.E. -(1964)- Arch. Ratl. Math. Anal. 17 377.
- FISHER I.Z. -(1962)- Uspekhi Fiz. Nauk. 76 499 et
Soviet Phys. Uspekhi 5 239 (1962).
- FORYST -(1951)- Prace Glownego Inst. Metal 307 et PASCAL
Nouveau Traité de Chimie Minérale, T 5,
Masson, Paris (1962).
- FOWLER R.H. -(1936)- Statistical Mechanics, Cambridge Univ. Press
Cambridge - page 36.
- FOWLER R.H., GUGGENHEIM E.A. -(1949) - Statistical Thermodynamics,
Cambridge Univ. Press - Cambridge - page 56.
- FRISH H.L., KATZ J.L., PRAESGAARD E., LEBOWITZ J.L. -(1966)-
J. Chem. Phys. 70 2016.

- GALGANI L., SCOTTI A., VALZ GRIS F. -(1969)- Preprints, Instituto
di Fisica Università Milano (1969) -
(2 articles à paraître dans Physica).
- GETTING L. -(1968)- (même référence que ATANOV (1968)).
- GILES R. -(1964)- Mathematical Foundations of Thermodynamics -
Pergamon Press - Oxford.
- GLASSTONE -(1947)- Thermodynamics for chemists - D. Von Nostrand
Company Inc. - New-York.
- GRAD H. -(1961)- Com. on Pure and Appl. Math. 14 323.
- GREEN H.S. -(1952)- The Molecular Theory of Fluids - Amsterdam.
- GRIFFITHS R.B. -(1965)- J. Math. Phys. 6 1447 (1965).
- GROENEVELD J. -(1962)- Physics Letters 3 50.

- HALL, CANFIELD -(1967)- Physica 33 481
- HANDBOOK of CHEMISTRY and PHYSICS -(1966)- Chemical Rubler
Publishing Cleveland (Ohio) - 46ème édition
College Edition.
- HANDELSMAN R.A., KELLER J.B. -(1966)- Phys. Rev. 148 94.
- HANNEMAN R.E., STRONG H.M. -(1965)- J. of Appl. Phys. 36 523.
- HANNEMAN R.E., STRONG H.M. -(1966)- J. of Appl. Phys. 37 612.
- HENDERSON D., DAVIDSON S.G. -(1965)- Proc. Nat. Acad. Sc. 54 21.
- HENDERSON D., DAVIDSON S.G. -(1967)- Coll. Phys. Chem. vol. II
"Statistical Mechanics" page 358 - Ed. Eyring
New-York (1967).
 - (1967-a)- page 365.
 - (1967-b)- page 368.
 - (1967-c)- page 372.
- HENNER P.C., MORK K.J. -(1967)- Phys. Rev. 158 114.
- HILL R.N. -(1968)- J. of Math. Phys. 9 1534.
- HIRSCHFELDER J.O., CURTISS C.F., BIRD R.B. -(1954)- Molecular
Theory of Gases and Liquids - John Wiley,
New-York.
 - (1954-a) page 711.
 - (1954-b) page 84.
 - (1954-c) page 136.
 - (1954-d) page 250.
 - (1954-e) page 134.
 - (1954-f) page 137.
 - (1954-g) page 320.
 - (1954-h) page 1114.
 - (1954-i) page 166.
 - (1954-j) page 157.
 - (1954-k) page 245.
- HIRSCHFELDER J.O., DE BOER J. -(1954)- référence précédente
page 392.
- HOLBORN L., OTTO J. -(1925)- Z. Physik 33 1.
- HOLLERAN E.M. -(1967)- J. Chem. Phys. 47 5318.
- HOLLERAN E.M. -(1968)- J. Chem. Phys. 49 39.
- HUTCHINSON P., RUSHBROOKE G.S. -(1963)- Physica 29 675.

- ISHIHARA A. - (1950) - J. Chem. Phys. 18 1446.
- ISHIHARA A., HAHASHIDA T. - (1951) - J. Phys. Soc. Japan 6 40.
- JARYSHEV N.A. - (1963) - IzN. Vuz. S.S.S.R. 6 n°1.
- JEPSON J., ROWLINSON J.S. - (1955) - J. Chem. Phys. 23 1599.
- JOHANNIN P. - (1958) - Thèse, Paris
- JOHNSON D.P., NEWHALL D.H. - (1953) - Trans. A.S.M.E. 75 ,301.
- JOHNSON D.P., CROSS J.L., HILL J.D., BOWMAN H.A. - (1957) -
Ind. Eng. Chem. 49 ,2046.
- JOHNSTON H.L., Mc CLOSEY - (1940) - J. of Phys. Chem. 44 ,1038.
- JONAH D.A., ROWLINSON J.S. - (1966) - Trans. Far. Soc. 62 ,1097.
- JUZA J., KMONICEK V., SIFNER O. - (1965) - Physica 31 1735.
- KATSURA S. - (1959) - Phys. Rev. 115 1417 et (1960) 118 1667.
- KATSURA S., ABE Y. - (1963) - J. of Chem. Phys. 39 ,2068.
- KELLER J.B., ZUMINO B. - (1959) - J. of Chem. Phys. 30 , 1351.
- KESSEL' MAN P.M., KOTLYAREVSKII P.A., VOLASHIN A.P. - (1965) -
Inzerno Fizicheskü Zhurnal 8 35 et J. of Eng. Phys. 8 24.
- KESTIN J., DI PIPPO R. - (1965) - Third Symp. on Thermophysical
Properties - Purdue Univ. (mars 1965)
A.S.M.E. ed. - page 32.
- KESTIN J. - (1968) - Seventh Int. Conf. on the Properties of Steam -
Tokyo (sept. 1968) - à paraître.
- KIHARA T. - (1953) - Rev. Mod. Phys. 25 831.
- KIHARA T. - (1963) - Adv. in Chem. Phys. 5 147.
- KIRKWOOD J.G., BOGGS E.M. - (1942) - J. Chem. Phys. 10 395.
- KIRKWOOD J.G., MAUN E.K., ALDER B.J. - (1950) - J. Chem. Phys. 18 1040
- KLEIN M. - (1963) - J. Chem. Phys. 39 1388.
- KLEIN M. - (1964) - Phys. of Fluids 7 391.
- KLEIN M. - (1966) - J. of Res. N.B.S. 70 A 259.
- KLEIN M., HANLEY H.J.M. - (1968) - Trans. Far. Soc. 64 2928.
- KRAUT F.A., KENNEDY J.C. - (1966) - Phys. Rev. Letters 16 608.
- KUNKIN W., FRISCH H.L. - (1969) - Phys. Rev. 177 282.

- LADO F. -(1967)- J. Chem. Phys. 47 4828.
- LARSEN S.Y., KILPATRICK J.E., LIEB E.H., JORDAN H.F. -(1965)-
Phys. Rev. 140 A 129.
- LEBOWITZ J.L., PERCUS J.K. -(1963)- J. Math. Phys. 4 1495.
- LECOQ A. - (1959)- Thèse, Paris.
- LE NEINDRE B. -(1969)- Thèse, Paris.
- LEVELT J.M.H. -(1965)- Physics of High Pressure and the Condensed Phase - éd. Van Itterbeek - North Holland Amsterdam.
- LEVELT-SENGERS, J.M.H. -(1968)- Proc. of the Fourth Symp. on Thermophysical Properties - Maryland (avril 68) éd. par A.S.M.E.
- LEVESQUE D. -(1966)- Physica 32 1985.
- LEVESQUE D., VIEILLARD-BARON J. -(1969)- Physica 44 345.
- LEVESQUE D., VERLET L. -(1969)- Phys. Rev. 182 307.
- LIEB E.H. -(1963)- J. Math. Phys. 4 671.
- LIEB E.H. -(1967)- J. Math. Phys. 8 43.
- LINDSAY R.B. -(1962)- Temperature vol. III - éd. Ch. M. Herzfeld Reinhold Publ. Corp. New-York - partie I p. 3.
- LLOYD E.C., JOHNSON D.P. -(1960)- Proceed. First Int. Congr. of the Int. Fed. of Aut. Control (Moscou 1960) Butterworths, Londres.
- LUFT L. -(1957)- Ind. Eng. Chem. 49 2035.
- LUNBECK R.J. -(1950)- Thèse Amsterdam.
- Mc. QUARRIE D. -(1964)- J. Chem. Phys. 40 3455.
- MALBRUNOT P., MEDUNIER P., VIDAL D. -(1969)- High Temp. High Press. 1 93.
- MASON E.A., RICE W.E. -(1954)- J. Chem. Phys. 22 843.
- MASON E.A., MONCHICK L. -(1967)- Adv. Chem. Phys. 12 370.
- MAYER J.E., MAYER M.G. -(1940)- Statistical Mechanics, John Wiley New-York.
- MICHELS A., WOUTERS H., DE BOER J. -(1934)- Physica 1 587.
- MICHELS A., LUNBECK R.J., WOLKERS G.J. -(1951)- Physica 17 801
- MICHELS A., ABELS J.C. et coll. -(1960)- Physica 26 381
- MOLHING F. -(1963)- Phys. of Fluids 6 1097.
- MURPHY C.M., ROMANS J.B., ZISMAN W.A. -(1949)- Trans. A.S.M.E. 71 561.

- NELSON L.C., OBERT E.F. -(1954)- Trans. A.S.M.E. 76 1057.
- NEWHALL D.H. -(1957)- Ind. and Eng. Chem. 49 1949.
- NG W.Y., WALKLEY J. -(1968)- J. Chem. Phys. 49 3583.
- NIJBOER B.R.A., VAN HOVE L. -(1952)- Phys. Rev. 85 777.

- ORNSTEIN L.S., ZERNIKE F. -(1914)- Proc. Acad. Sci Amsterdam
17 793.

- PENROSE O. -(1963)- J. of Math. Phys. 4 1312 et 4 1488.
- PERCUS J.K., YEVICK J.L. -(1958)- Phys. Rev. 110 1.
- PERCUS J.K. -(1962)- Phys. Rev. Letters 8 462.
- PESELNICK L., MEISTER R., WILSON W.H. -(1967)- J. Phys. Chem.
of Solids. 28 635.

- REE F.H., HOOVER W.G. -(1964)- J. Chem. Phys. 40 939.
- REE F.H., HOOVER W.G. -(1967)- J. Chem. Phys. 46 4181.
- REID R.C., SHERWOOD T.K. -(1966)- The Properties of Gases
and Liquids - 2ème éd. Mac Grow Hill, New-York
-(1966-a) page 75.
-(1966-b) page 50.
- REISS H. -(1965)- Adv. Chem. Phys. 9 1.
- REITZEL J., SIMON I., WALKER J.A. -(1957)- Rev. Sc. Instr.
28 828.
- RICE W.E., HIRSCHFELDER J.O. -(1954)- J. Chem. Phys. 22 187.
- ROBERTSON S.L., BABB S.E., -(1969)- J. Chem. Phys. 50 4560.
- ROWLINSON J.S. -(1963-a)- Mol. Phys. 6 75.
- ROWLINSON J.S. -(1963-b)- Mol. Phys. 6 429.
- ROWLINSON J.S. -(1963-c)- Mol. Phys. 6 517.
- ROWLINSON J.S. -(1964-a)- Proc. Roy. Soc. A 279 147.
- ROWLINSON J.S. -(1964-b)- Mol. Phys. 7 349.
- ROWLINSON J.S. -(1965-a)- Rep. on Progrers in Physics 18 169.
- ROWLINSON J.S. -(1965-b)- Discuss of Far. Soc. 40 19.
- ROWLINSON J.S. -(1965-c)- Third Symp. on Thermophysical Properties
Purdue Univ. (mars 1965)-A.S.M.E. éd.
page 52.
- ROWLINSON J.S. -(1967)- Mol. Phys. 6 513.

- RUELLE D. - (1963)- Ann. of Phys. 25 109.
- RUELLE D. - (1964)- Rev. Mod. Phys. 36 580.
- RUSHBROOKE G.S., SCOINS H.I. -(1953)- Proc. Roy. Soc. A216 203.
- RUSHBROOKE G.S., HUTCHINSON P. -(1961)- Physica 27 647.
- RUSHBROOKE G.S. -(1963)- J. Chem. Phys. 38 1262.
- RUSHBROOKE G.S., SILBERT M. -(1967)- Mol. Phys. 12 505.

- SAUREL J. -(1957)- Mém. Artillerie Française - 31 - 1er fasc.
page 130.
- SAUREL J. -(1958)- Thèse, Paris.
- SHERWOOD A.E., PRAUSNITZ J.M. -(1964-a)- J. Chem. Phys. 41 429.
- SHERWOOD A.E., PRAUSNITZ J.M. -(1964-b)- J. Chem. Phys. 41 413.
- SHERWOOD A.E., MASON E.A. -(1965)- Phys. of Fluids 8 1577.
- SMITH E.B., ALDER B.J. -(1959)- J. Chem. Phys. 30 1190.
- STELL G. -(1962)- J. Chem. Phys. 36 1817.
- STELL G. -(1963)- Physica 29 517.
- STELL G. -(1969)- Mol. Phys. 16 209.
- STEPANOV V.A., VERESHCHAGIN L.F. -(1961)- Pribori i Tekhn.
Eksperim. 2 194.
- SWEET J.R., STEELE W.A. -(1967)- J. Chem. Phys. 47 3029.

- THIELE E. -(1963)- J. Chem. Phys. 39 474.
- THROOP G.J., BEARMANN R.J. -(1966)- Physica 32 1298.
- TRAUTZ M., MELSTER A., ZINK R. -(1930)- Ann. der Physik (5)
7 409.

- TSIKLIS P. -(1968)- Handbook of Techniques in High Pressure
Research and Engineering - Plenum Press,
New-York (trad. Ed. Russe Moscou (Khimiga
Press (1965)).
- TSIKLIS O.S., POLYAKOV E.V. -(1967)- Soviet Physics (Techn.
Phys.) 12 901.
- TSIN JU LEE -(1965)- Yzvest Vyssh Uchebn Zaved. Prib. SSSR
8 141.

- URSELL H.D. -(1927)- Proc. Cambridge Phil. Soc. 23 685.

- VAN DER LINDEN J. - (1966) - Physica 32 642.
 - VAN DER LINDEN J. - (1967) - Physica 36 491.
 - VAN DER LINDEN J. - (1968) - Physica 38 173.
 - VAN LAAR J. J. - (1899) - Proc. Acad. of Sc. (Amsterdam) 1 398.
 - VASILESCO V. - (1940) - Thèse, Paris.
 - VERLET L. - (1964) - Physica 30 95.
 - VERLET L. - (1965) - Physica 31 359.
 - VERLET L. - (1967-8) - Phys. Rev. 159 98 et Phys. Rev. 165 201.
 - VERLET L., LEVESQUE D. - (1967) - Physica 36 254.
 - VERMESSE J. - (1969) - Thèse, Paris.
 - VUKALOVICH M. P. et coll. - (1967) - Tepl. Vyz. Temp. 5 528.
 - VUKALOVICH M. P., ZUBAREV V. N., ALEXANDROV A. A., KOZLOV A. D.
- (1968) - Teplo Energetica n° 1, 70.
-
- WALKLEY J. - (1966) - J. Chem. Phys. 44 2417
 - WATTS R. O. - (1968) - J. Chem. Phys. 48 50
 - WATTS R. O. - HENDERSON D. - (1969) - Mol. Phys. 16, 217.
 - WERTHEIM M. S. - (1963) - Phys. Rev. Letters 10 321.
 - WERTHEIM M. S. - (1964) - J. of Math. Phys. 5 643.
 - WHALLEY E., SCHNEIDER W. G. - (1955) - J. Chem. Phys. 22 187.
 - WHITE P., FRIEDMAN A. S., JOHNSTON H. L. - (1950) - Phys. Rev. 79 235.
 - WITONSKY R. J., MILLER J. G. - (1963) - J. Am. Chem. Soc. 85 282.
 - WILSON A. H. - (1957) - Thermodynamics and Statistical Mechanics
Cambridge Univ. Press - Cambridge - page 74.
 - WOOD W. W., PARKER F. R. - (1957) - J. Chem. Phys. 27 720.
 - WOOLLEY H. W. - (1953) - J. Chem. Phys. 21 236.
-
- YVON J. - (1937) - Fluctuations en densité, Paris et les Corrélations
et l'entropie - Dunod, Paris (1966)

- YVON J. - (1966) - Les corrélations et l'Entropie - Dunod, Paris.

- (1966-a) - pages 16 et 39

- (1966-b) - page 7

- (1966-c) - page 21.

- ZWANZIG R.W. - (1954) - J. Chem. Phys. 22, 1420.

Vu et approuvé

Paris , le 13 Mai 1970

**Le Doyen de la Faculté des Sciences
de Paris**

Marc ZAMANSKY

Vu

et permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie de Paris

Robert MALLET



